

ACADÉMIE DES SCIENCES.

SÉANCE DU LUNDI 28 NOVEMBRE 1932.

PRÉSIDENCE DE M. ROBERT BOURGEOIS.

MÉMOIRES ET COMMUNICATIONS

DES MEMBRES ET DES CORRESPONDANTS DE L'ACADÉMIE.

CLIMATOLOGIE. — *Étude sur la radiation calorifique globale au Groenland.*
Note de MM. **Ch. MAURAIN** et **J. DEVAUX**.

Les mesures ont été faites, du 28 juillet au 17 août 1932, au mouillage au Scoresby-Sund, sur la côte orientale du Groenland, par $70^{\circ},5$ de lat. N, sur le *Pourquoi-Pas*?, pendant le séjour en ce point du navire, au cours de la croisière dirigée par M. J.-B. Charcot. L'appareil employé est un solari-graphe du type Gorczynski, à pile thermo-électrique de Moll et millivoltmètre enregistreur Richard. Dans un autre recueil seront examinés quelques détails de ces mesures, en particulier relativement à la fixation du zéro.

L'énergie calorifique étudiée est celle qui se manifeste sur une surface horizontale; elle comprend la radiation solaire directe et la radiation de l'atmosphère. Pendant la nuit, dont la durée était assez courte au moment de nos mesures, l'enregistreur donne une ligne qui est, en gros, droite et parallèle à l'axe des temps. Le couvercle hémisphérique de verre qui protège la surface réceptrice contre les mouvements de l'air absorbe presque complètement les radiations de grande longueur d'onde émises pendant la nuit par cette surface, c'est-à-dire que la radiation terrestre nocturne intervient très peu. Inversement, le verre absorbe aussi ces radiations dans le rayonnement incident.

L'appareil a été étalonné à l'Observatoire du Parc Saint-Maur par C.-E. Brazier, par comparaison avec un pyréliomètre à disque d'argent.

Comme M. Brazier l'a fait remarquer (¹), le coefficient d'étalonnage d'un solarigraphe à couvercle de verre dépend de l'incidence des rayons solaires. Nous avons pris ici comme coefficient la moyenne de ceux obtenus par M. Brazier dans 18 mesures, faites sous des incidences ayant varié depuis la normale (90°) jusqu'à 10° . La quantité de chaleur par centimètre carré de surface horizontale et par minute est donnée par la déviation en millimètres multipliée par 0,0171 (dans l'échelle dite de la Smithsonian Institution).

Les observations retenues ont porté sur 17 journées. Elles ont commencé par cinq belles journées consécutives, les 28, 29, 30, 31 juillet et 1^{er} août, et ont porté ensuite sur 12 journées échelonnées entre le 2 et 17 août.

Nous donnerons d'abord les résultats se rapportant à l'ensemble des cinq belles journées consécutives, comme indication de ce qu'est la radiation solaire en été dans cette région par beau temps. On doit d'ailleurs ajouter que les deux journées qui ont précédé ce groupe, les 26 et 27 juillet, ont été encore plus belles, et auraient sans doute donné des valeurs plus fortes; mais les mesures n'ont été commencées que le 28.

Voici les caractéristiques de ces cinq journées :

28 juillet : Beau temps, le soleil donne presque constamment, mais il y a des cirrus.

29 et 30 juillet : Beau temps, quelques cirrus et autres nuages.

31 juillet et 1^{er} août : Très beau temps. Pas de nuages. Banc de brume au loin sur la mer.

Les moyennes des valeurs horaires des quantités de chaleur par centimètre carré et par minute pour ces cinq journées sont :

4 ^h .	5 ^h .	6 ^h .	7 ^h .	8 ^h .	9 ^h .	10 ^h .	11 ^h .	12 ^h .
0,116	0,147	0,308	0,458	0,545	0,639	0,742	0,725	0,817
13 ^h .	14 ^h .	15 ^h .	16 ^h .	17 ^h .	18 ^h .	19 ^h .	20 ^h .	
0,612	0,612	0,462	0,304	0,291	0,229	0,147	0,088	

Les quantités de chaleur totales par centimètre carré pour chaque jour sont :

28 juillet.....	412	31 juillet.....	454
29 juillet.....	409	1 ^{er} août.....	500
30 juillet.....	390	Moy. des 5 journées....	433

(¹) G.-E. BRAZIER. *Ann. de l'Institut de Physique du Globe*, 7, 1929, p. 164.

Les quantités de chaleur totales par centimètre carré pour chacune des autres journées pendant lesquelles ont été faites des mesures sont :

Août: 2.	4.	5.	6.	7.	8.	10.	11.	12.	13.	14.	17.
305	277	328	155	281	067	292	065	275	192	193	271

et la moyenne générale pour les 17 journées est 287^{cal} .

En résumé, la quantité de chaleur reçue par centimètre carré sur la côte orientale du Groenland, à $70^{\circ},5$ de latitude, à la fin du mois de juillet est, par une belle journée, environ 430^{cal} , et la valeur moyenne pour une période du 28 juillet au 17 août qui a été dans l'ensemble une période d'assez beau temps, environ 290^{cal} .

Rappelons, à titre de comparaison, quelques valeurs résultant de mesures faites à l'Observatoire du Parc Saint-Maur, près Paris, par C.-E. Brazier. Les moyennes mensuelles pour les trois années 1928-1929-1930 ont été :

Janvier.....	79^{cal}	Juillet.....	487^{cal}
Février.....	166	Août.....	434
Mars.....	274	Septembre.....	324
Avril.....	374	Octobre.....	187
Mai.....	455	Novembre.....	94
Juin.....	496	Décembre.....	68

et la moyenne pour toute l'année 286^{cal} .

La radiation solaire en été dans les régions polaires est, comme on voit, relativement considérable.

HYDRODYNAMIQUE. — *Sur le mouvement irrotationnel d'un liquide limité par des parois mobiles indéformables.* Note de M. ÉMILE COTTON.

On peut opposer à l'emploi des équations de Lagrange dans ce problème l'objection de non-holonomie ; je vais l'étudier ici, montrer que les équations d'Appell peuvent rendre les mêmes services que les premières sans faire naître le même doute, et terminer par une remarque plus élémentaire.

1. Considérons un liquide parfait remplissant entièrement un volume V tout entier à distance finie ; V est limité par des parois solides mais mobiles ; toute ligne fermée tracée dans V est supposée réductible à un point par déformation continue. Admettons que le mouvement du liquide soit irrotationnel ; il est alors déterminé par celui des parois. Il existe pour le mouvement du liquide rapporté à trois axes fixes Ox , Oy , Oz un potentiel de

vitesses uniforme $\varphi = \sum q'_i \varphi_i(x, y, z, q_1, \dots, q_n)$; q_1, q_2, \dots, q_n sont les paramètres de position des parois, $q' = dq/dt$; les potentiels élémentaires φ_i sont les solutions de certains problèmes de Neumann.

Considérées comme fonctions du temps t , les coordonnées des molécules du liquide vérifient un certain système S d'équations différentielles, auquel correspond, par multiplication par dt , le système d'équations linéaires aux différentielles totales

$$(1) \quad dx = \sum u_i dq_i, \quad dy = \sum v_i dq_i, \quad dz = \sum w_i dq_i;$$

u_i, v_i, w_i sont les dérivées de φ_i par rapport à x, y, z . Ces équations (1) définissent les déplacements infiniment petits, réels ou virtuels, compatibles avec les conditions énoncées.

Chercher si le liquide constitue un système matériel holonome, c'est-à-dire si les équations (1) peuvent, pour toutes les molécules et pour toutes les valeurs des paramètres, être remplacées par des relations finies, c'est se demander si (1) est complètement intégrable.

Il peut arriver qu'il en soit ainsi; tel est le cas d'un liquide remplissant un cylindre droit, dont les bases, de forme quelconque, restent parallèles à un plan fixe.

Mais l'*holonomie ne constitue pas le cas général*. M. Lamb (*Hydrodynamics*, 4^e édition, p. 179) a donné à ce propos une intéressante indication; on peut étudier plus complètement un exemple où elle n'a pas lieu, celui du liquide intérieur à un ellipsoïde à axes inégaux se déplaçant d'une façon quelconque; le potentiel φ est alors entièrement connu. Les calculs justifiant ces résultats seront donnés ailleurs; ils sont simplifiés par l'emploi d'axes PXYZ liés à l'enveloppe mobile et par des groupements de termes mettant en évidence les six expressions de Pfaff produits par dt des coordonnées pluckériennes, relatives à ces axes, du torseur des rotations instantanées pour un petit déplacement de la paroi cylindrique ou ellipsoïdale.

2. Passons au problème dynamique, celui de la recherche des relations entre le mouvement du liquide et les forces extérieures : forces de profondeur appartenant à un champ conservatif, poussées exercées par les parois sur le liquide. La pression intérieure est regardée comme une fonction inconnue; les conditions initiales sont supposées telles que le mouvement soit irrotationnel. Lord Kelvin et Tait ont posé ce problème en 1867, dans la première édition de leur *Traité de Philosophie naturelle*, et lui ont appliqué les équations de Lagrange. Il ne me semble pas qu'on ait donné jusqu'à maintenant une réponse satisfaisante à l'objection que des travaux

plus récents ont appris à faire, celle de la non-holonomie du système constitué par le liquide.

Il est alors indiqué de faire usage de la *forme générale des équations de la mécanique donnée par Appell*. L'énergie d'accélération du liquide est

$$2S = \int_V \rho (j_x^2 + j_y^2 + j_z^2) d\tau;$$

ρ désigne la densité du liquide, j_x, j_y, j_z les composantes de l'accélération.

Les premiers membres des équations d'Appell,

$$A_i = \frac{\partial S}{\partial \dot{q}_i} = \int_V \rho (u_i j_x + v_i j_y + w_i j_z) d\tau,$$

sont des polynômes en \dot{q}_i , q_i dont les coefficients, fonctions des seules variables q , se déterminent en partant des potentiels élémentaires φ_i , par des dérivations et des intégrations. Quant aux seconds membres, ils sont identiques à ceux des équations correspondantes de Lagrange; la pression intérieure est donc bien éliminée.

Considérons les différences $\Delta_i = L_i - A_i$ entre les premiers membres L des équations de Lagrange et ceux des équations correspondantes d'Appell: ce sont les termes d'anholonomie de M. Volterra ou les termes correctifs d'Appell. On trouve

$$\Delta_i = \sum_{hk} B_{hki} \dot{q}_h \dot{q}_k,$$

en posant

$$B_{hki} = \int_V \rho [u_h (X_i u_k - X_k u_i) + v_h (X_i v_k - X_k v_i) + w_h (X_i w_k - X_k w_i)] d\tau,$$

$$X_i f = \frac{\partial f}{\partial q_i} + u_i \frac{\partial f}{\partial x} + v_i \frac{\partial f}{\partial y} + w_i \frac{\partial f}{\partial z}.$$

Signalons, en passant, le caractère intéressant d'invariance, vis-à-vis des changements de paramètres q , des expressions $\sum_i A_i \dot{q}_i$, $\sum \Delta_i \dot{q}_i$, les \dot{q} désignant des vitesses virtuelles des paramètres q .

Les différences Δ_i s'annulent bien lorsque (1) est complètement intégrable, *mais cette condition suffisante n'est pas nécessaire*. On le voit bien sur l'exemple du liquide contenu dans une seule enveloppe solide: nous avons dit que (1) peut alors n'être pas complètement intégrable, les équations de Lagrange sont néanmoins valables. En effet, les équations du mouvement, dont la forme peut dans ce cas être trouvée sans calcul effectif des potentiels élémentaires, par application des théorèmes des quantités de

mouvement projetées et des moments cinétiques, sont identifiables (LAMB, *Hydrodynamics*, p. 171) avec celles du mouvement d'un solide fictif invariablement lié à l'enveloppe, mouvement auquel les équations de Lagrange sont bien applicables. A ce raisonnement on peut substituer un calcul qui s'applique également au problème de Kirchhoff (celui du mouvement d'un liquide extérieur à une enveloppe solide mais en repos à l'infini).

Pour rechercher s'il existe des cas où les équations de Lagrange ne peuvent pas être utilisées, il faudrait donc considérer plusieurs parois solides; on se heurte malheureusement aux difficultés de la résolution effective du problème de Neumann si l'on veut aborder la question par l'étude d'exemples particuliers.

3. Nous avons rencontré un cas de système non holonome où toutes les équations de Lagrange sont cependant valables; un autre, plus élémentaire, est donné par le mouvement d'une bille de billard qui roule sans glisser et sans pivoter sur un plan : Si l'on prend comme paramètres les deux coordonnées variables de son centre (les axes étant choisis comme dans le problème classique), la non-holonomie n'apparaît pas dans les équations du second ordre qui les déterminent, tout en persistant dans les équations du premier ordre qui donnent les mouvements individuels des molécules de la bille.

M. MESNIL fait hommage à l'Académie du livre que M. CLIFFORD DOBELL F. R. S. vient de publier à Londres sous le titre : *Antony van Leeuwenhoek and his « little Animals »* ⁽¹⁾. L'illustre observateur hollandais, dont le troisième centenaire de la naissance tombe cette année, figure sur la liste, récemment publiée, des Correspondants de l'ancienne Académie des Sciences ⁽²⁾. Ses découvertes géniales ont été communiquées à la Société royale de Londres dans une série célèbre de lettres. M. Clifford Dobell a revu par le menu, traduit à nouveau d'un Hollandais souvent presque indéchiffrable, tout ce qui, dans l'œuvre de Leeuwenhoek, se rapporte aux « animalcules » (nous dirions maintenant protistes ou microbes), et c'est cette partie capitale des découvertes de Leeuwenhoek qui constitue le corps du livre que M. Dobell a composé *in piam memoriam Leeuwenhoeku*

⁽¹⁾ 1 vol. in-8 de 433 pages et 32 planches hors texte. Londres, John Bale, Sons & Daniellsson, Ltd.

⁽²⁾ Si l'on se reporte aux registres manuscrits conservés dans nos Archives, on y lit qu'à la séance du 4 mars 1699, l'abbé Bignon, président de l'Académie, s'est exprimé ainsi : « Comme il est avantageux à l'Académie d'avoir plusieurs correspondants, soit dans les Provinces, soit dans les pays Étrangers, à fin qu'elle puisse estre promptement

et qu'il prie l'Académie des Sciences d'accepter dans le même esprit.

Tous les commentaires dont notre collègue anglais accompagne sa publication, la biographie qu'il donne de son héros, son appréciation sur les microscopes et les méthodes microscopiques et d'autre part sur la place de Leeuwenhoek en Protozoologie et en Bactériologie, sont des merveilles d'érudition et de critique. Il se demande par exemple comment Leeuwenhoek, avec de simples loupes (car il n'a jamais eu de microscope proprement dit et il a toujours gardé le secret de ses méthodes d'observations), a pu voir tout ce qu'il a vu, et il émet la supposition que c'est en recourant à l'éclairage oblique : Leeuwenhoek ne dit-il pas qu'il a pu voir les globules du sang aussi nettement qu'on peut distinguer à l'œil nu des grains de sable sur une pièce de soie noire ?

Si M. Dobell ne pense pas qu'on puisse attribuer à Leeuwenhoek l'invention du microscope, il retient comme son grand titre de gloire d'être le « père » de la Protozoologie et de la Bactériologie. C'est le plus grand des précurseurs de notre grand Pasteur !

ÉLECTIONS.

L'Académie procède, par la voie du scrutin, à l'élection d'un Membre de la Section d'Astronomie, en remplacement de M. G. Bigourdan décédé.

Au premier tour de scrutin, le nombre de votants étant 54,

M. Aymar de La Baume Pluvinel obtient.....	42	suffrages
M. Émile Belot	»	4 »
M. Gaston Fayet	»	1 »
M. Pierre Salet	»	2 »
M. Jean Mascart	»	1 »

Il y a 1 bulletin nul.

M. **AYMAR DE LA BAUME PLUVINEL**, ayant réuni la majorité absolue des suffrages, est proclamé élu.

Son élection sera soumise à l'approbation de M. le Président de la République.

et fidèlement instruite des nouvelles qui auront rapport aux sciences, M. le Président a prié tous M^{rs} les Académiciens de nommer les savants avec qui ils entretiennent commerce. » A cette même séance, M. Burllet a nommé « M. Lewenhoek, fort connu par les découvertes qu'il a faites par l'usage du Microscope ».

CORRESPONDANCE.

M. **JEAN MASCART** fait don à l'Académie pour ses Archives de manuscrits provenant de l'Astronome *Jean Chacornac*.

M. le **SECRÉTAIRE PERPÉTUEL** signale un cahier dactylographié :

CHARLES CORPS. *Quelques réflexions sur le temps et l'espace à propos des théories relativistes*. (Présenté par M. Ch. Lallemand.)

ANALYSE MATHÉMATIQUE. — *Sur quelques équations aux dérivées partielles*.

Note (1) de M. **N. BOTEÀ**, présentée par M. Élie Cartan.

Considérons l'équation de M. P. Humbert (2)

$$\Delta_3 U = \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 U}{\partial z^2} - 3 \frac{\partial^2 U}{\partial x \partial y \partial z} = 0.$$

Observons que cette équation peut s'écrire d'une manière symbolique

$$\Delta_3 U = \begin{vmatrix} \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\partial}{\partial z} & \frac{\partial}{\partial x} & \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial}{\partial y} & \frac{\partial}{\partial z} & \frac{\partial}{\partial x} \end{vmatrix} U = 0,$$

et considérons l'équation générale (3)

$$\Delta_n U = \begin{vmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} & \frac{\partial}{\partial x_2} & \frac{\partial}{\partial x_3} & \cdots & \frac{\partial}{\partial x_n} \\ \frac{\partial}{\partial x_n} & \frac{\partial}{\partial x_1} & \frac{\partial}{\partial x_2} & \cdots & \frac{\partial}{\partial x_{n-1}} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \frac{\partial}{\partial x_2} & \frac{\partial}{\partial x_3} & \frac{\partial}{\partial x_4} & \cdots & \frac{\partial}{\partial x_1} \end{vmatrix} U = 0.$$

(1) Séance du 14 novembre 1932.

(2) *Journal de Math. pures et appliquées*, 8, 1929, p. 145.

(3) N. BOTEÀ, *Mathematica*, 6, 1932, p. 132-139.

Nous voulons généraliser, pour l'équation $\Delta_n U = 0$, quelques résultats obtenus d'autre part par MM. Jacques Devisme ⁽¹⁾ et D.-V. Jonesco ⁽²⁾ pour l'équation $\Delta_3 U = 0$ et par moi-même ⁽³⁾ pour l'équation $\Delta_n U = 0$.

Utilisons les notations

$$p = \begin{vmatrix} x_1 & x_2 & \dots & x_n \\ x_n & x_1 & \dots & x_{n-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_2 & x_3 & \dots & x_1 \end{vmatrix}, \quad ds^n = \begin{vmatrix} dx_1 & dx_2 & \dots & dx_n \\ dx_n & dx_1 & \dots & dx_{n-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ dx_2 & dx_3 & \dots & dx_1 \end{vmatrix}$$

Considérons les fonctions

$$X_1 = X_1(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad X_2 = X_2(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad \dots \\ X_n = X_n(x_1, x_2, \dots, x_n),$$

solutions de l'un des systèmes

[illegible]

[illegible]

Appelons les fonctions X_1, X_2, \dots, X_n fonctions conjuguées.

On a

$$dS^n = \begin{vmatrix} dX_1 & dX_2 & \dots & dX_n \\ dX_n & dX_1 & \dots & dX_{n-1} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ dX_n & dX_1 & \dots & dX_1 \end{vmatrix} = \lambda(x_1, x_2, \dots, x_n) ds^n,$$

(¹) *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 1154, et 194, 1932, p. 1550.

(²) *Société mathématique de France*, 58, 1930, p. 224.

(³) N. BOTEΛ, *loc. cit.*

avec

$$h(x_1, x_2, \dots, x_n) = \begin{vmatrix} \frac{\partial X_1}{\partial x_1} & \frac{\partial X_1}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial X_1}{\partial x_n} \\ \frac{\partial X_2}{\partial x_1} & \frac{\partial X_2}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial X_2}{\partial x_n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial X_n}{\partial x_1} & \frac{\partial X_n}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial X_n}{\partial x_n} \end{vmatrix}.$$

On trouve d'autre part que

$$\begin{vmatrix} \frac{\partial}{\partial X_1} & \frac{\partial}{\partial X_2} & \dots & \frac{\partial}{\partial X_n} \\ \frac{\partial}{\partial X_n} & \frac{\partial}{\partial X_1} & \dots & \frac{\partial}{\partial X_{n-1}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial}{\partial X_2} & \frac{\partial}{\partial X_3} & \dots & \frac{\partial}{\partial X_1} \end{vmatrix} U = \frac{1}{h(x_1, x_2, \dots, x_n)} \begin{vmatrix} \frac{\partial}{\partial x_1} & \frac{\partial}{\partial x_2} & \dots & \frac{\partial}{\partial x_n} \\ \frac{\partial}{\partial x_n} & \frac{\partial}{\partial x_1} & \dots & \frac{\partial}{\partial x_{n-1}} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \frac{\partial}{\partial x_2} & \frac{\partial}{\partial x_3} & \dots & \frac{\partial}{\partial x_1} \end{vmatrix} U.$$

On déduit facilement de tout cela que :

a. Les fonctions $X_i(x_1, x_2, \dots, x_n)$ sont des intégrales de l'équation $\Delta_n U = 0$.

b. Les fonctions

$$U(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad \text{et} \quad V(x_1, x_2, \dots, x_n) = U(X_1, X_2, \dots, X_n)$$

sont en même temps intégrales de l'équation $\Delta_n U = 0$.

c. La fonction $\log h(x_1, x_2, \dots, x_n)$ est une intégrale de l'équation $\Delta_n U = 0$.

d. Si l'on considère deux groupes de fonctions conjuguées de la même classe (I ou II) :

$X_i(x_1, x_2, \dots, x_n), \quad U_i(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (1 \leq i \leq n),$
les fonctions

$$V_i(x_1, x_2, \dots, x_n) = U_i(X_1, X_2, \dots, X_n) \quad (1 \leq i \leq n)$$

sont aussi conjuguées.

THÉORIE DES FONCTIONS. — Sur la transformation de $(p+q)^{\text{ième}}$ espèce pour les domaines d'existence. Note de M. C. DESAINT, présentée par M. J. Hadamard.

Soit la fonction

$$F(x) = \sum \Lambda(n) x^n.$$

où $A(n)$ est obtenue en faisant une opération assez générale sur les coefficients tayloriens de deux fonctions analytiques données

$$\begin{aligned} f_1(x) &= \sum a(n) x^n & x \geq r_1 (> 1), \\ f_2(x) &= \sum b(n) x^n & x \leq r_2 (> 1). \end{aligned}$$

En reprenant la démonstration par intégrales multiples (*Journal de Mathématiques*, 8, 1902, p. 433) d'ordre augmentant indéfiniment, on voit que si

$$\Lambda(n) = \psi(a_n, a_{n-1}, \dots, a_{n-p+1}, b_n, b_{n-1}, \dots, b_{n-q+1}),$$

chaque fois que p et q sont fixes, la fonction $\psi(z_1 z_2 \dots z_p, z'_1 z'_2 \dots z'_q)$, de $p+q$ variables étant naturellement supposée régulière à l'origine dans l'ensemble de ses $p+q$ variables, la répartition des points singuliers de $F(x)$ est donnée, comme dans le théorème de composition de M. Hadamard, par le produit de toutes façons possibles des points singuliers de $f_1(x)$ et de $f_2(x)$.

Pour mettre en défaut le théorème de composition, il ne peut donc que se présenter deux cas :

1° La fonction ψ de $p+q$ variables n'est pas régulière à l'origine (ni même polaire) dans l'ensemble des $p+q$ variables.

Sinon on pourra introduire n lui-même de façon assez compliquée à côté des coefficients $a(j)$ et $b(j')$ (supposés encore en nombre limité) dans l'expression de $A(n)$. Cette hypothèse semble peu intéressante. En troisième hypothèse (c'est le sujet de cette Note), p et q pourront augmenter indéfiniment avec n figurant lui-même dans $A(n)$ de façon simple ou *parfaitement explicite*.

Cette nouvelle alternative se présente dans le problème de transformation de premiers espèce traité en partie déjà (*Comptes rendus*, 136, 1903, p. 1423) et dans un nouveau problème que nous posons ici.

Nous considérerons

$$F(x) = \sum A(n) x^n = -\frac{1}{4\pi^2} \int_C \int_{C'} \frac{H(z, z') f_1(z) f_2(z') dz dz'}{\varphi(z, z') - x},$$

les contours C, C' étant aussi voisins que l'on veut des points singuliers respectifs de $f_1(x)$ et de $f_2(x)$; les fonctions $H(z, z')$ et $\varphi(z, z')$ seront holomorphes, $\varphi(z, z')$ ne s'y annulant pas sous les conditions

$$|z| \geq r_1 - \varepsilon_1, \quad |z'| \geq r_2 - \varepsilon_2 \quad (\varepsilon_1 > 0, \varepsilon_2 > 0).$$

On remarquera la structure de

$$\Lambda(n) = \sum_{m=1}^{m=\infty} \left[\sum_{\substack{k=m \\ k'=m-k}} \beta(k, k', n) a(k-1) b(k'-1) \right];$$

les $\beta(k, k', n)$ sont ici *linéaires* suivant les coefficients variables avec n du développement de

$$\frac{1}{\varphi^{n+1}(z, z')} = \sum_{k, k'} \frac{x(k, k', n)}{x^k z'^{k'}};$$

les points singuliers de $F(x)$ se trouvent dans ces conditions parmi l'ensemble des points

$$z_1, z_2, z_1', \dots$$

z_1 étant un point singulier de $f_1(x)$ et z_1' un point singulier de $f_2(x)$.

La structure de $\Lambda(n)$ pose le problème suivant :

« Étant donné

$$F(x) = \sum \Lambda(n) x^n,$$

peut-on expliciter aisément les coefficients $\gamma(n)$ de sorte qu'en posant

$$\Lambda(n) = \sum_{\substack{k_1, \dots, k_p \\ k_1' + \dots + k_p' = n}} \gamma(k_1, \dots, k_p; k_1', \dots, k_p', n) \\ \times a(k_1-1), \dots, a(k_p-1) \times b(k_1'-1), \dots, b(k_p'-1),$$

on puisse situer clairement les points singuliers de $F(x)$? »

Nous y arriverons en créant l'idée de transformation de $(p+q)^{\text{ième}}$ espèce.

« Si

$$F(x) = \sum \Lambda(n) x^n = \frac{1}{\varphi(x)^{p+q}} \underbrace{\int_C \dots \int_C}_p \underbrace{\int_{C'} \dots \int_{C'}}_q \Pi(z_1, z_2, \dots, z_p, z_1', \dots, z_q') \\ \frac{f_1(z_1) f_2(z_2) \dots f_p(z_p) f_2(z_1') \dots f_q(z_q')}{\varphi(z_1, \dots, z_p, z_1', \dots, z_q') - x},$$

l'intégrale multiple étant d'ordre $(p+q)$ et les contours C et C' ayant déjà été définis, on a

$$\Lambda(n) = \sum_{m=1}^{m=\infty} \left[\sum_{\substack{k_1, k_2, \dots, k_p, k_1', \dots, k_q', m}} \beta(k_1, k_2, \dots, k_p, k_1', \dots, k_q', m) \right. \\ \left. \times a(k_1-1) \dots a(k_p-1) b(k_1'-1) \dots b(k_q'-1) \right] \\ (k_1 + k_2 + \dots + k_p + k_1' + \dots + k_q' = m).$$

où les coefficients β sont des fonctions linéaires appropriées des coefficients de

$$\frac{1}{z^{n-1} (z_1, \dots, z_p, z'_1, \dots, z'_q)} = \sum_{k_1}^{\infty} \frac{\alpha(k_1, \dots, k_p, k'_1, \dots, k'_q, n)}{z_1^{k_1} \dots z_p^{k_p} z'_1^{k'_1} \dots z'_q^{k'_q}},$$

développement supposé valable pour

$$|z_1| \leq r_1 - \varepsilon_1, \dots, |z_p| \leq r_p - \varepsilon_p, \quad |z'_1| \leq r'_1 - \varepsilon_1, \dots, |z'_q| \leq r'_q - \varepsilon_q.$$

La répartition des points singuliers est donnée par

$$\varphi(z_1, \dots, z_p, z'_1, \dots, z'_q),$$

les points z_1, \dots, z_p étant les points singuliers de $f_1(x)$ et z'_1, \dots, z'_q étant ceux de $f_2(x)$. »

THÉORIE DES FONCTIONS. — *Sur une propriété des dérivées d'une fonction à partie réelle positive.* Note ⁽¹⁾ de MM. **JULIUS WOLFF** et **BASTIAN GROOTENBER**, présentée par M. Émile Borel.

Nous démontrerons le théorème suivant : Si $f(z) = u(z) + iv(z)$ est une fonction holomorphe de $z = x + iy$ et à partie réelle $u(x)$ positive dans le domaine $D(x > 0)$, alors

$$(1) \quad |f^{(n)}(z)| \leq \frac{n! u(z)}{r^n} \quad (n = 1, 2, \dots),$$

en tout point de D .

Soient, en effet, $z = x + iy$ un point de D et $\zeta = \xi + i\eta$ un nombre situé à droite de z sur la droite parallèle à l'axe réel passant par z . Construisons un cercle Γ de centre ζ et de rayon $\rho > \xi - x$. Alors on a

$$f(z) = \text{const.} + \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\rho e^{\tilde{\varphi}i} + z - \zeta}{\rho e^{\tilde{\varphi}i} - z + \zeta} u(\zeta + \rho e^{\tilde{\varphi}i}) d\varphi.$$

Donc

$$f^{(n)}(z) = (-1)^n \frac{n!}{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\rho e^{\tilde{\varphi}i} d\varphi}{(\rho e^{\tilde{\varphi}i} - z + \zeta)^{n+1}} \quad (n = 1, 2, \dots).$$

Et en vertu de la formule de Poisson :

$$|f^{(n)}(z)| \leq \frac{2\rho n! u(z)}{(\rho - \xi + x)^{n+1} \{\rho^2 - (\xi - x)^2\}} \quad (n = 1, 2, \dots).$$

(1) Séance du 21 novembre 1932.

Faisons tendre ξ vers l'infini et $\xi - \varphi$ vers zéro. Alors

$$x = \frac{\xi}{\xi - \varphi} = 1 + \frac{\varphi}{\xi - \varphi},$$

d'où l'inégalité (1).

L'exemple $f(z) = 1/z$ montre que dans (1) le second membre ne peut pas être diminué.

MECANIQUE DES FLUIDES. — *Sur l'analogie hydraulique des mouvements d'un fluide compressible*. Note de M. D. RIABOUCHINSKY, présentée par M. Henri Villat.

L'analogie entre les mouvements ondulatoires à la surface de l'eau et ceux qui prennent naissance dans l'air, ainsi que l'analogie entre le phénomène du ressaut et celui de l'onde de choc, sont bien connues, mais je me propose de faire voir dans cette Note que cette analogie est plus profonde qu'on ne le suppose généralement et qu'elle peut être utilisée comme méthode de recherche permettant d'élucider systématiquement certains phénomènes aérodynamiques et hydrauliques les uns par les autres.

Si l'on admet que l'accélération verticale des particules fluides est petite comparativement à l'accélération g et si les composantes u, v de la vitesse q de ces particules ne sont fonctions que de x et y , on peut écrire en première approximation :

$$(1) \quad u = \frac{\partial z}{\partial x} = \frac{h}{h_0} \frac{\partial z}{\partial y}, \quad v = \frac{\partial z}{\partial y} = - \frac{h}{h} \frac{\partial z}{\partial x},$$

où $h = h(x, y)$ et h_0 sont respectivement la profondeur du liquide en un point de coordonnées x, y , et en un point de vitesse nulle. L'équation des pressions conduit à la relation

$$(2) \quad \frac{h}{h_0} = 1 - \frac{1}{2} \frac{q^2}{c_0^2},$$

$c_0^2 = gh_0$ étant le carré de la célérité de l'onde correspondant à la profondeur h_0 .

Dans le cas des mouvements à deux dimensions d'un fluide compressible, on a les relations

$$(3) \quad u = \frac{\partial \varphi}{\partial x} = \frac{\rho_0}{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial y}, \quad v = \frac{\partial \varphi}{\partial y} = - \frac{\rho_0}{\rho} \frac{\partial \psi}{\partial x},$$

$$(4) \quad \frac{\rho}{\rho_0} = \left[1 - \frac{1}{2} \frac{q^2}{c_0^2} \right]^{\frac{1}{\gamma-1}},$$

où ρ est la densité du gaz en un point quelconque et ρ_0 sa densité et la célérité du son en un point de vitesse nulle.

On passe de l'équation (1) à l'équation (2) en posant

$$\frac{z}{z_0} = \frac{h}{h_0}, \quad \gamma = 2.$$

L'exposant γ étant égal à 2 dans l'eau et à 1,41 dans l'air, il y aura une certaine différence quantitative, mais non qualitative, entre les problèmes hydraulique et aérodynamique correspondants, en nommant ainsi les problèmes déterminés par des fonctions U , satisfaisant aux mêmes conditions aux limites.

J'ai construit un appareil destiné à l'étude expérimentale de ces analogies. Les résultats préliminaires obtenus semblent être en bon accord avec la théorie. Les perturbations causées par les forces régulières ne sont que locales et assez facilement reconnaissables.

En me basant sur cette théorie, j'ai aussi réalisé un *deversoir* ayant la forme d'une tuyère de Laval à deux dimensions, le plan de symétrie de cette dernière étant placé verticalement. Les deux fluites convergent avec leur parallélisme, dans toute la section du canal, jusque dans le voisinage immédiat du déversoir. Le déversoir est muni d'une porte à deux vantaux comme les écluses à sas.

Il serait aussi intéressant de discuter, en se plaçant au point de vue de cette théorie, la méthode des flammes que M. C. Chulowski a appliqué aux projectiles à ogive et qu'on pourrait appliquer aux ailes subsoniques et aux hélices pour les vitesses dépassant celle du son.

PHYSIQUE THÉORIQUE. — *Sur la conservation de la quantité de mouvement dans les processus de choc d'électrons.* Note de M. L. GOLDSTEIN, présentée par M. M. de Broglie.

Le problème dynamique des chocs d'électrons a été l'objet de nombreux travaux dans les cadres de la Mécanique quantique. Cependant on ne trouve guère une discussion détaillée des théorèmes de conservation dans ces travaux. Nous voudrions donc montrer brièvement, dans ce qui suit, la validité du théorème de la conservation de la quantité de mouvement dans les processus de collisions d'électrons.

Désignons par \vec{r} , \vec{r}_1 et \vec{R} , les rayons vecteurs du centre de gravité de

l'atome-cible, de l'électron atomique — pour plus de simplicité l'atome est supposé hydrogénoïde — et de l'électron-incident, dans un système de référence au repos. On peut représenter les fonctions d'onde du système total, avant et après le choc, par le produit des fonctions d'onde des systèmes partiels. La fonction d'onde de l'atome en mouvement correspond — nous laisserons de côté les facteurs de phase — à une onde plane de de Broglie de la forme $e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}}$, \vec{p} étant le vecteur quantité de mouvement en unité $h/2\pi$, \vec{p}_i et \vec{p}_f aux états initial et final; $\psi_i(\vec{r}_e - \vec{r})$ et $\psi_f(\vec{r}_e - \vec{r})$ désigneraient les fonctions propres de l'électron atomique dans ces mêmes états et, enfin, l'électron incident, son mouvement pourra être représenté par une onde plane de de Broglie $e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}}$. On aura donc pour la fonction d'onde du système total, laissant de côté la normalisation relative aux mouvements du centre de gravité de l'atome et l'électron incident et négligeant l'échange,

$$(1) \quad \Psi(\vec{p}, \vec{p}; \vec{r}_e - \vec{r}; \vec{R}_e, \vec{P}) = e^{i\vec{p}\cdot\vec{r}} \psi(\vec{r}_e - \vec{r}) e^{i\vec{P}\cdot\vec{R}_e}$$

où Ψ , \vec{p} , \vec{P} , ψ auront les indices i et f avant et après le processus. On sait alors que la probabilité de l'acte considéré est déterminée, à un facteur près, par le carré du module de l'élément de matrice de couplage entre l'atome et l'électron incident. Le potentiel de couplage correspond à la fonction $V(|\vec{R}_e - \vec{r}|, |\vec{R}_e - \vec{r}_e|)$ bien connue, en supposant, sans introduire une erreur appréciable, que le centre de gravité de l'atome est confondu avec son noyau. L'élément de matrice en question sera donné par

$$(2) \quad V_{fi} = \int \bar{\Psi}_f V \Psi_i d\tau(\rho) d\tau(r_e) d\tau(R_e),$$

et si l'on pose $\vec{r} = \vec{r}_e - \vec{r}$, $\vec{R} = \vec{R}_e - \vec{r}$, \vec{r} et \vec{R} désignant les rayons vecteurs des électrons atomique et incident dans un système d'axes lié au noyau de l'atome, on aura

$$(3) \quad V_{fi} = \int e^{i(\vec{p}_i - \vec{p}_f + \vec{p}_i - \vec{p}_f)\cdot\vec{r}} d\tau(\rho) \int e^{i(\vec{P}_i - \vec{P}_f)\cdot\vec{R}} \psi_f \psi_i d\tau(r) d\tau(R) \\ = V_{fi,E} V_{fi,A}$$

les éléments de volume se conservant dans le changement d'axes. La deuxième intégrale est relative au choc interne (V_{fi} , I) que l'on décrit avec une bonne approximation dans un système de référence lié au noyau de l'atome. Cette approximation concerne le vecteur de choc $\vec{P} = \vec{P}_i - \vec{P}_f$,

comme on le verra plus bas. La première intégrale réglant le choc externe ou cinétique n'est différente de zéro que si l'on a

$$(4) \quad p_i - p_f + P_i - P_f = 0$$

qui exprimerait la conservation rigoureuse de la quantité de mouvement dans le processus d'excitation des niveaux discrets. Dans le cas de l'ionisation un terme de la forme $-\vec{P}_e$ s'ajoute au premier membre de (4), c'est le vecteur quantité de mouvement de l'électron quittant l'atome, comme on s'en assure aisément. D'après (4) le gain de quantité de mouvement du centre de gravité de l'atome — ici le noyau — est égal à la perte de quantité de mouvement de l'électron incident et, par conséquent, il n'y a pas de transfert de quantité de mouvement dans le processus d'excitation (ceci est évident dans la diffusion élastique). La perte d'énergie totale de l'électron incident est la somme des pertes éprouvées dans les deux fractions de processus, l'excitation est le choc cinétique.

Le problème qui se pose alors en mécanique quantique est de déterminer le degré de rigueur de (4). On sait, en effet, que (4) est conditionné par le fait que les grandeurs qui y interviennent peuvent être mesurées avec une exactitude illimitée (mesure classique). En mécanique quantique, on sait que les ondes planes de de Broglie rigoureusement monochromatiques ne représentent qu'une *abstraction* et qu'en réalité on doit admettre toujours une bande de fréquence ou de quantité de mouvement pour l'onde ou le corpuscule. Ceci revient à dire que l'on a, au lieu de (4),

$$(5) \quad V_{fi,E} = \delta(\vec{p}_i - \vec{p}_f + \vec{P}_i - \vec{P}_f),$$

où $\delta(x)$ désigne la fonction singulière de Dirac. C'est cette dernière relation qui exprimerait la *conservation* en mécanique quantique pour le processus considéré, conformément aux *possibilités de mesure* des grandeurs en question.

Quand on traite le problème de choc dans un système de référence lié au noyau de l'atome, le vecteur de choc est défini par la différence vectorielle des quantités de mouvement de l'électron incident avant et après le choc, dans son mouvement *relatif* au noyau de l'atome. Mais dans un système de repos, l'élément de matrice $V_{fi,I}$ est fonction du vecteur $\vec{P} = \vec{P}_i - \vec{P}_f$ différent du précédent. Cependant cette différence n'est pas grande, fait que nous avons souligné plus haut en attribuant nécessairement un caractère

de *bonne* approximation au traitement du choc dans un système lié au noyau de l'atome.

Les considérations précédentes rectifient certaines conclusions contenues dans une Note ⁽¹⁾ précédente, où, à tort, les chocs externe et interne ont été pris comme indépendants.

ÉLECTRICITÉ. — *Sur la théorie des filtres électriques.*

Note ⁽²⁾ de M. VACLAV BUBENIK ⁽³⁾.

Si l'on place en série une résistance ohmique r , une inductance L , une capacité C on obtient, comme on sait, une résistance *composée* R dont la valeur s'obtient en faisant la somme géométrique des vecteurs $R, L\omega, 1/C\omega$.

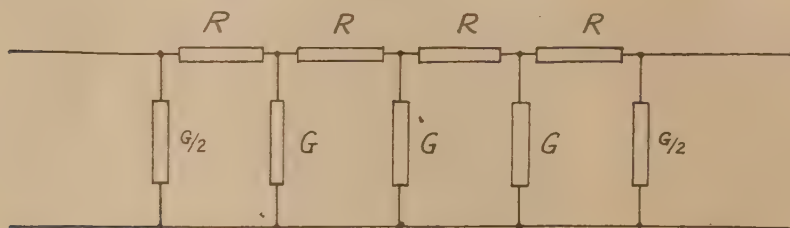


Fig. 1.

ω étant la pulsation du courant alternatif employé. De même si les trois appareils sont en parallèle la conductance G de l'ensemble s'obtient en composant les trois vecteurs $1/R, 1/L\omega, C\omega$.

I. Un filtre électrique *simple* est formé par des résistances composées en série alternant avec des résistances en parallèle et formant une série de *cellules* successives identiques (*fig. 1*). Parmi les diverses formes de cellules considérons la forme en V où chaque cellule est formée par une résistance R_2 et la moitié des résistances en parallèle G_1 et G_3 (*fig. 2*). Si l'on désigne par R la résistance en série, par G la conductance de l'ensemble de $G_1/2$ et $G_3/2$, par V_{n-1} et V_n les tensions à l'entrée et à la sortie de la $n^{\text{ème}}$ cellule, par I_{n-1} et I_n les courants à l'entrée et à la sortie de cette cellule, on peut calculer $I_{n-1} - I_n, V_{n-1} - V_n, I_{n-1} - I_n^*$ et l'on trouve

⁽¹⁾ *Comptes rendus*. 1932. p. 864.

⁽²⁾ Séance du 21 novembre 1932.

⁽³⁾ Extrait d'un Mémoire déposé le 26 septembre 1932.

qu'entre la tension à l'entrée d'une cellule et à la sortie de la cellule suivante, où k est une constante égale à $RG + 2$,

$$\frac{V_{n+1}}{V_n} = k - \frac{V_{n+1}}{V_n}.$$

En écrivant les relations analogues pour les cellules consécutives on trouve que le rapport des tensions, à l'entrée et à la sortie d'une cellule quelconque, est donné par une fraction continue en fonction de V_{n+1}/V_n ,

$$\frac{V_{n-2}}{V_{n-1}} = k - \frac{1}{k - \frac{1}{V_{n+1}/V_n}}, \quad \frac{V_{n-1}}{V_n} = k - \frac{1}{k - \frac{1}{k - \frac{1}{V_{n+1}/V_n}}} \dots$$

et que le rapport entre les tensions entre les deux extrémités d'une portion, comprenant m cellules du filtre, est donné par

$$\frac{V_{n-m}}{V_n} = \left(k - \frac{V_{n+1}}{V_n}\right) \left(k - \frac{1}{k - \frac{V_{n+1}}{V_n}}\right) \left(k - \frac{1}{k - \frac{1}{k - \frac{V_{n+1}}{V_n}}}\right) \dots$$

II. Si l'on met en circuit, aux bornes de sortie de la dernière cellule, une résistance composée ρ , on a un filtre chargé. On trouve alors, en

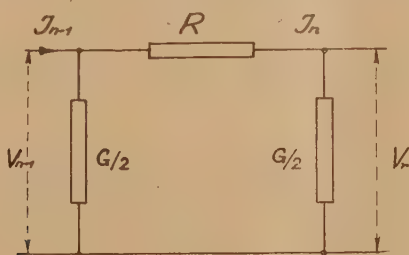


Fig. 2.

désignant par $1/a$ la constante $1 + R/\rho + RG/2$, la relation reliant la tension V_0 à l'entrée et V_{n+1} à la sortie du filtre,

$$V_0 = V_{n+1} \cdot \frac{1}{a} \left(k - a\right) \left(k - \frac{1}{k - a}\right) \left(k - \frac{1}{k - \frac{1}{k - a}}\right) \dots,$$

ce qu'on peut écrire

$$V_0 = V_{n+1} S,$$

le facteur S étant connu quand on connaît les cellules formant le filtre et la résistance ρ . Ce facteur S peut avoir toutes les valeurs entre 0 et ∞ . S'il est plus petit que 1 la tension à la sortie du filtre est plus grande que la tension à l'entrée.

On peut de même calculer la différence entre les intensités $I_{n-m} - I_n$ et la relation entre I_{n+1} , V_0 et ρ . On a

$$V_0 = I_{n+1} \rho \frac{1}{a} (k - a) \left(k - \frac{1}{k - a} \right) \left(k - \frac{1}{k - \frac{1}{k - a}} \right) \dots,$$

ce qu'on peut écrire

$$V_0 = I_{n+1} U.$$

U étant la résistance résultante du filtre chargé, résistance qui est en général une résistance composée, et qui dépend de la fréquence. Il y a en général plusieurs fréquences pour lesquelles la résistance du filtre passe par un minimum et pour lesquelles le filtre diminue fort peu le courant, et plusieurs fréquences pour lesquelles U est maximum.

OPTIQUE. — *Les mesures d'absorption des rayons ultraviolets par le méthane CH_4 , l'éthane C_2H_6 et le n -butane C_4H_{10} à l'état gazeux.* Note (1) de MM. W. REMULA et ST. MRAZEK.

1. On n'a pas, jusqu'à présent, dans la littérature scientifique les données de l'absorption des hydrocarbures saturés aliphatiques dans la région des rayons ultraviolets lointains.

Des recherches sur l'absorption du méthane CH_4 ont été faites par G. Glocker (*Proceed. of Nation. Acad. of Sci.*, 11, 1925, p. 74). Les conditions expérimentales lui permettaient de mesurer l'absorption de ce gaz dans la région des rayons visibles jusqu'à 2400 Å. Le résultat obtenu a prouvé que le méthane n'absorbe pas de radiations dans cet intervalle.

2. Nos conditions expérimentales (spectrographe en quartz de Zeiss) permettaient d'exécuter des mesures dans l'intervalle de 6000 Å jusqu'à 1905 Å. La fente employée est large de 0^m.01. L'étincelle condensée entre les électrodes en tungstène formait la source de radiation. Elle convient aux mesures d'absorption à cause de l'abondance des raies spectrales. La lon-

(1) Séance du 21 novembre 1932.

gueur du tube d'absorption employé est de $99^{\text{cm}},95$. Les photographies des spectres étaient faites sur des plaques sensibilisées par de l'huile des transformateurs.

3. Le méthane et l'éthane purs ont été préparés par la méthode de Moser, modifiée par W. Kemula (*Przemysł Chemiczny*, 12, 1928, p. 411).

On a obtenu le butane à partir de $\text{C}^4\text{H}^9\text{I}$ par la méthode de Grignard. Outre le *n*-butane, une petite quantité s'est formée (4 pour 100 du volume total) d'un corps non encore identifié. Le spectre d'absorption de ce corps montrait 15 fortes et étroites bandes d'absorption dans la région de 2206 Å jusqu'à 1965 Å . Les maximums de ces bandes possédaient les longueurs d'ondes suivantes :

$$\lambda_{\text{max}} = 2206, \quad 2188, \quad 2170, \quad 2153, \quad 2136, \quad 2117, \quad 2103, \quad 2086, \\ 2069, \quad 2053, \quad 2036, \quad 2022, \quad 2004, \quad 1991, \quad 1970\text{ Å}.$$

L'acide sulfurique concentré n'a pas agi sur cette substance; seule l'agitation très prolongée avec de l'eau bromée est parvenue à la détruire. D'après les spectres d'absorption on peut constater que les corps possibles à rencontrer dans ce cas, c'est-à-dire : $\text{C}^4\text{H}^9\text{I}$, $\text{C}^4\text{H}^9\text{OH}$, C^4H^8 , $(\text{C}^2\text{H}^5)_2\text{O}$, ont d'autres spectres d'absorption que le spectre décrit plus haut.

4. Les spectres d'absorption des méthane, éthane et *n*-butane purs ont été photographiés sous des pressions différentes ($p = 40 - 80^{\text{mm}}\text{Hg}$) de gaz. L'épaisseur de la couche de ces gaz était de $99^{\text{cm}},95$.

5. Le résultat de ces recherches est le suivant : les méthane CH^4 , éthane C^2H^6 et *n*- C^4H^{10} purs n'absorbent aucune radiation dans la région de 6000 Å jusqu'à 1965 Å .

ÉLECTRICITÉ. — *Sur l'amorçage des oscillations de très haute fréquence.*

Note de M. A. WITT, présentée par M. Brillouin.

Nous étudions ici le cas du diode; celui du triode (Barkhausen et Kurz, Gill et Morell, etc.) peut être traité de la même façon (¹). Supposons les électrodes planes, leur distance l petite par rapport à la longueur d'onde λ , la tension Φ entre les électrodes suffisante pour que le courant \mathcal{J}_0 émis par la cathode soit saturé. Négligeant la charge spatiale, écrivons l'équation

(¹) Parmi les nombreuses publications à ce sujet nous n'en connaissons point où soient données les conditions d'amorçage.

du mouvement des électrons

$$\frac{d^2x}{dz^2} = \gamma \frac{\Phi}{e}, \quad \gamma = \frac{e}{m}$$

(e , m charge et masse électroniques). Si pour $T=0$, $x=dx/dT=0$, la durée du parcours cathode-anode est définie par la relation

$$(1) \quad t = \frac{\gamma}{e} \int_{t_0}^t d\tau \int_{\tau}^{\infty} \Phi d\tau$$

qui détermine le moment d'arrivée t en fonction du moment de départ t_0 . Si tous les électrons atteignant l'anode x sont captés $\mathcal{J}_a(t) dt = \mathcal{J}_c dt$, $\mathcal{J}_a(t)$ étant le courant débité sur l'anode. Tirant de (1) l'expression de dt_{an}/dt nous obtenons l'équation de la caractéristique dynamique

$$(2) \quad \mathcal{J}_a(t) = \mathcal{J}_0 \frac{\int_{t_0}^t \Phi d\tau}{\Phi(t_0)(t-t_0)}$$

Lorsque le diode est en série avec un circuit L, R, C et alimenté par une f. é. m. \mathcal{E} ,

$$(3) \quad L \frac{d^2\mathcal{J}}{dt^2} + R \frac{d\mathcal{J}}{dt} + \frac{\mathcal{J}}{C} = \frac{\mathcal{J}_a}{C}$$

$$(4) \quad \Phi = -L \frac{d\mathcal{J}}{dt} - R\mathcal{J} + \mathcal{E}$$

Analysons la stabilité de la solution $\mathcal{J} = \mathcal{J}_0$; posons $\mathcal{J} = \mathcal{J}_0 + j(3)$, (4), (2), (1) nous donnent

$$(3') \quad \frac{d^2j}{dt^2} + \omega^2 j = \omega^2 (\mathcal{E} - R\mathcal{J}_0) - \frac{R}{L} \frac{dj}{dt}$$

$$(4') \quad \Phi = \mathcal{E}' - L \frac{dj}{dt} - Rj$$

($\omega^2 = 1/LC$, $\mathcal{E}' = \mathcal{E} - R\mathcal{J}_0 \sim \mathcal{E}$). Nous pouvons négliger R dans cette formule: dans les autres, R a une valeur beaucoup plus grande, et variant avec ω (grâce à la radiation et au skin-effect)

$$(2') \quad \mathcal{J}_a = \mathcal{J}_0 \frac{1 - \frac{L}{\mathcal{E}} \frac{j(t) - j(t_0)}{t - t_0} - \frac{R}{\mathcal{E}} \frac{\int_{t_0}^t j dt}{t - t_0}}{1 - \frac{L}{\mathcal{E}} \left(\frac{dj}{dt} \right)_{t_0} - \frac{R}{\mathcal{E}} j(t_0)}$$

$$(1') \quad \frac{t^2}{\gamma} = \frac{\mathcal{E}}{2} (t - t_0)^2 - L \left[\int_{t_0}^t j(t) dt - j(t_0)(t - t_0) \right] - R \int_{t_0}^t \int_{t_0}^t j(t) dt$$

Formons maintenant l'équation aux variations

$$\frac{d^2 j_1}{dt_1^2} - j_1 = J_0 \frac{L_0}{\varepsilon} \left[\frac{j_1(\omega t_1) - j_1(t_1)}{\omega T} - \left(\frac{dj}{dt_1} \right)_{\omega t_1} \right] \\ - \frac{1}{\omega T} \left(\frac{dj}{dt_1} \right)_{t_1} - \frac{1}{\omega T} \left(\frac{dj}{dt_1} \right)_{t_1} - \frac{1}{\omega T} \left(\frac{dj}{dt_1} \right)_{t_1} - \frac{1}{\omega T} \left(\frac{dj}{dt_1} \right)_{t_1}$$

où $\omega t_1 = \omega t$, $t_1 = t - T$, $T = \frac{1}{\omega} \sqrt{2} \sqrt{1 - \varepsilon}$ dans le premier à troisième cas.

Considérons $\varepsilon = 0$, L_0 comme un paramètre, et posons les deux termes entre les crochets égaux à zéro (restriction qui n'est nullement nécessaire): il vient

$$\frac{d^2 j}{dt_1^2} - j = \mu \left[\frac{j_1(\omega t_1) - j_1(t_1)}{\omega T} - \left(\frac{dj}{dt_1} \right)_{\omega t_1} - \mu \frac{dj}{dt_1} \right], \quad \mu = \frac{R \varepsilon}{\omega^2 L^2 J_0}.$$

La substitution $j = e^{x t_1}$ donne l'équation caractéristique

$$x^2 - 1 = \mu \left(\frac{e^{-x \omega T} - 1}{\omega T} + x e^{-x \omega T} - \mu x \right).$$

Pour $\mu < 0$ les racines x de l'équation caractéristique de x sont positives. En première approximation

$$R(x) = \frac{\mu}{x} \left(-\frac{\sin \omega T}{\omega T} - \cos \omega T - \mu \right)$$

d'où la condition d'amorçage

$$(5) \quad \frac{\sin \omega T}{\omega T} - \cos \omega T - \mu < 0.$$

Si $\mu < 0$, nous avons une région d'apport stable $-\frac{\pi}{2} < T < \frac{\pi}{2}$, une région $\frac{\pi}{2} < T < \frac{3\pi}{2}$ et les oscillations s'amplifient. Asymptotiquement $\frac{\pi}{2} < T < \frac{3\pi}{2}$ pour $\mu = 0$, $-\frac{\pi}{2} < T < \frac{\pi}{2}$ et $\frac{3\pi}{2} < T < \frac{5\pi}{2}$ pour $\mu = 1$, $-\frac{\pi}{2} < T < \frac{\pi}{2}$ et $\frac{3\pi}{2} < T < \frac{5\pi}{2}$ pour $\mu = 2$, etc. Les régions d'amorçage vérifiant la relation

$$(6) \quad \lambda_n^2 \varepsilon = \frac{1}{n^2 - \mu}.$$

où $\mu = \frac{R \varepsilon}{\omega^2 L^2 J_0}$. Pour le milieu des régions rapprochées nous avons les relations de la forme $\lambda_n^2 \varepsilon = \frac{1}{n^2 - \mu}$, μ étant la solution d'une équation transcendante. Nous reprenons donc la formule de Parkinson. Si μ n'est pas négatif, nous obtenons, en le supposant indépendant de la fréquence, la condition d'amorçage suivante: il doit y avoir plus petit que n entier décimale de n un entier de sorte que $n - \mu > 0$; augmentant, les régions d'amorçage se rapprochent. Leur position asymptotique reste fixée par (6).

ELECTRICITE. — *Un procédé de compensation des courants plaques.* Note de MM. **P. DONZELOT** et **J. DIVOIX**, présentée par M. A. Cotton.

La présente Note a pour but de signaler un montage permettant l'emploi, derrière un amplificateur à lampes à trois électrodes, d'un appareil de mesures sensible.

Le procédé habituellement usité consiste à compenser le courant constant de plaque à l'aide d'une source de courant (accumulateurs en général) dont on règle le débit par un rhéostat.

A cause de l'instabilité des sources de tension plaque et de l'accumulateur de compensation, il ne nous a pas été possible d'employer un instrument de mesure à très grande sensibilité. Nous employons, pour compenser le courant normal de plaque de la dernière lampe L de l'amplificateur, une lampe identique L montée en opposition. La même batterie de tension plaque alimente les deux lampes.

L'appareil de mesure G est placé entre le fil de connexion plaque L — filament L et le point médian d'un potentiomètre relié à la batterie plaque.

Dans ces conditions il est possible d'avoir en prenant les précautions habituelles (isolement soigné, allumage des lampes une heure avant l'expérience, blindage) une grande stabilité permettant l'utilisation en G de galvanomètres sensibles.

Dans un tel amplificateur associé à un pont de Wheatstone pour la mesure de résistances de l'ordre de 100 à 1000 mégohms les auteurs ont utilisé un galvanomètre sensible à $5 \cdot 10^{-9}$ ampère.

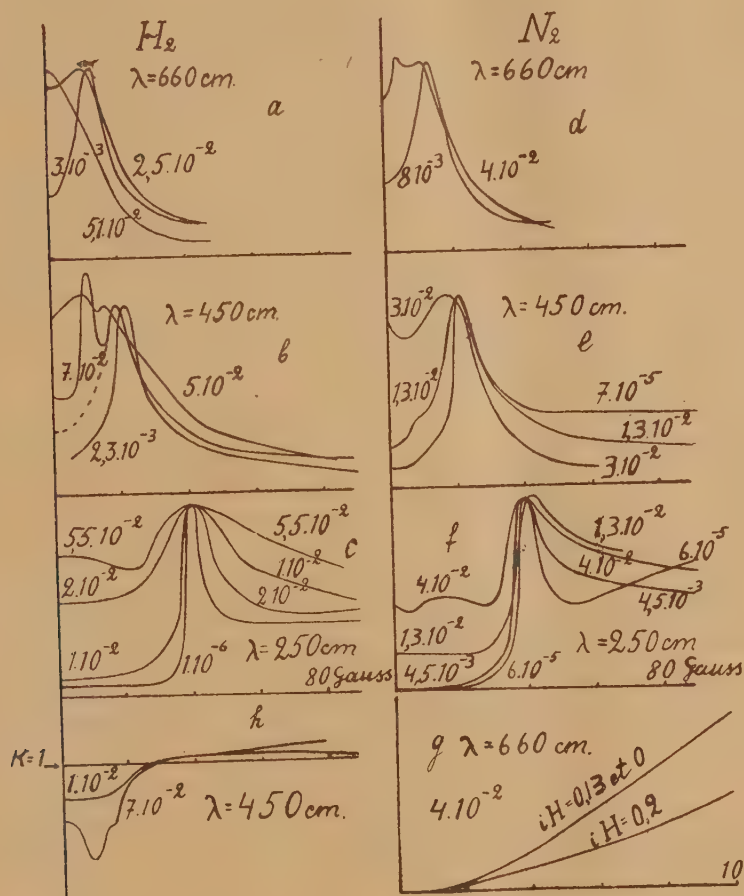
On évite ainsi l'emploi de tensions élevées pour le pont, tensions qui font passer dans les résistances un courant non négligeable et amènent leur échauffement.

Le même dispositif, employé depuis une année pour un amplificateur à trois étages associé à une cellule photo-électrique, a donné toute satisfaction.

IONISATION DES GAZ. — *Les gaz ionisés dans le champ magnétique: pressions plus grandes que 10^{-3} mm Hg.* Note de MM. **Th. V. IONESCU** et **G. MIHAI**, présentée par M. A. Cotton.

Nous avons mesuré la conductibilité et la constante diélectrique dans l'air, l'hydrogène et l'azote. Pour H_2 et N_2 les mesures sont faciles et l'on

obtient toujours les mêmes valeurs pour les mêmes pressions. Pour l'air elles sont plus difficiles. La forme des courbes reste la même dans des expériences successives, mais les valeurs ne se reproduisent pas identiquement. Dans la figure ci-dessous, a, b, c, d, e, f représentent la conductibilité



en fonction de la longueur d'onde λ , le champ magnétique H et la pression p en millimètres de Hg. Les courbes g représentent pour différentes valeurs du champ magnétique la conductibilité en fonction de l'intensité du courant électronique.

Ces courbes montrent que pour des pressions de l'ordre de 10^{-2} mm Hg ,

on constate seulement l'effet des électrons libres aussi bien sur la conductibilité que sur la constante diélectrique k . Pour des pressions plus grandes l'aspect des courbes change.

Sans champ magnétique la conductibilité croît avec la pression. Il y a des pressions pour lesquelles on peut obtenir à l'aide du champ magnétique d'autres maxima que ceux dus aux électrons libres. C'est ce qui arrive par exemple dans le cas de H^2 pour $p = 7 \cdot 10^{-2}$ mm Hg, $H = 6$ gauss et $\lambda = 450$ cm, et dans le cas de N^2 pour $p = 4 \cdot 10^{-2}$ mm Hg, $H = 3$ gauss et $\lambda = 660$ cm.

Tout se passe comme s'il y avait d'autres vibrations que celles dues aux électrons libres.

Pour de grandes valeurs du champ, ces autres vibrations disparaissent, et il ne reste que celles dues aux électrons libres. Les valeurs du champ magnétique, pour lesquelles la conductibilité passe par un maximum, varient avec la pression. La constante diélectrique, elle aussi, subit des changements caractéristiques des phénomènes de résonance, comme on peut le voir sur la figure *h*.

Pour mieux connaître la nature de ces vibrations, nous avons entrepris l'étude des gaz pour des fréquences très diverses et pour des champs plus grands que 100 gauss : dans ces conditions, nous avons trouvé d'autres changements.

Puisqu'on a constaté ces changements dans l'azote et dans l'air pour des pressions comprises entre $2 \cdot 10^{-2}$ et $1,5 \cdot 10^{-1}$ mm Hg, cela prouve qu'on les trouvera de même dans l'atmosphère à des hauteurs comprises entre 50 et 80^m. Ces changements ont des grandes valeurs pendant la journée lorsqu'ils favorisent la propagation des ondes de 5 à 6^m : ils peuvent entraîner l'absorption des grandes longueurs d'onde.

SPECTROSCOPIE. — *Spectre d'étincelle du rubidium dans l'ultraviolet lointain*. Note de M. J. JANIN, présentée par M. Ch. Fabry.

La technique classique de la décharge sans électrodes a été utilisée par Dunoyer⁽¹⁾ et par Shaver⁽²⁾ pour obtenir avec une grande intensité les

(¹) *Journ. de Phys.*, 6^e série, 3, 1922, p. 261.

(²) *Trans. Roy. Soc. Canada*, 18, Section III, 1924, p. 23.

spectres d'étincelle du cæsium et du rubidium. L'étude de ce dernier métal a été reprise dans le but de compléter et de préciser les observations antérieures, notamment dans la région lointaine de l'ultraviolet accessible avec les spectrographes ordinaires (2400-1850 Å).

Le métal alcalin, préparé en décomposant par chauffage dans le vide l'azide N^3Rb soigneusement purifié, a été introduit dans un tube cylindrique de silice fondue limité par des glaces planes et supportant un enroulement inducteur d'une dizaine de spires. Les conditions d'excitation (température, potentiel de décharge) ont été réglées de telle sorte que la décharge lumineuse soit parfaitement stable et corresponde à la luminosité intense bleue violette signalée par Dunoyer. Après quelques heures de fonctionnement, le tube est devenu inutilisable par suite de l'attaque de la silice; le noircissement rapide des fenêtres n'a pas permis de prolonger les observations vers les courtes longueurs d'onde jusqu'à la limite prévue. Toutefois, plusieurs spectrogrammes relatifs à l'intervalle 2400-2150 Å (plaques sensibilisées par une mince couche d'huile fluorescente, ou par une solution benzénique d'anthracène) ont été l'objet de mesures précises, en utilisant comme repères certaines raies du cuivre, d'après Burns et Walters (¹). Les longueurs d'onde ainsi déterminées sont probablement exactes à 0,03 Å près. Quelques mesures de contrôle ont été effectuées sur les raies peu nombreuses obtenues en introduisant une petite quantité de nitrate de rubidium dans une étincelle condensée jaillissant entre deux tiges de cuivre. En modifiant le régime de la décharge sans électrodes, on observe des variations d'aspect et d'intensité qui permettent de rattacher provisoirement la plupart des raies aux degrés successifs d'ionisation de l'atome de rubidium. Le tableau suivant renferme la liste des longueurs d'onde, avec les indications conventionnelles se rapportant à l'intensité et au spectre dont fait partie la raie correspondante (Rb II, Rb III et Rb IV), d'après son aspect sur différents clichés.

(¹) *Pub. Allegheny Observatory University Pittsburgh*, 8, 1930, p. 27.

Int.	λ (I. A.).		Int.	λ (I. A.).		Int.	λ (I. A.).	
8	2381,30	III	7	2333,38	II	0	2274,31	
9	80,44	III	1	33,03	II	1	68,04	III
0	79,90		2	31,29	II	1	65,09	IV
2	77,85	III	0	30,70		3	64,00	II
0	77,35		2	30,04	II	1	63,62	
6	73,22	II	0	24,18		0	62,10	IV
1	70,96		5	23,74	III	6	54,24	II
5	67,52	II	1	21,73	III	1	51,48	
1	66,63		3	14,56	III	2	50,73	
7	65,97	III	2	13,82	III	1	49,01	
6	65,08	III	8	12,45	II	0	46,42	
10	64,28	II	0	12,00		0	42,59	
0	63,74		1	09,47	IV	0	38,46	
3	62,34	III	0	08,98		0	37,75	
0	60,69		2	08,42	II	1	34,37	
2	58,05		0	07,68		2 d.	26,15	III
5	56,98	II	4	07,27	III	8	17,12	II
4	53,98	III	4	04,27	III	0	12,19	
5	53,10	II	9	04,14	II	0	07,87	
1	52,56	II	0	02,18		0	05,82	
2	51,50	II	5	00,14	II	0	04,93	
0	50,32		4	2298,86	II	2	2198,29	III
7	49,80	III	0	98,09		2	98,01	III
8	45,35	III	0	97,29		0	90,36	
0	44,86		2	94,99	III	2	82,2	
1	42,86	IV	7	91,76	II	0	81,1	
5	41,89	III	0	89,95	III	1	80,6	
0	41,35		0	88,69		0	80,1	
9	37,05	III	2	87,69	III	1	72,0	
1 d.	36,39	IV	2 d.	86,97	III	2	64,6	III
2	35,42	III	0	78,94		0	53,2	
1	33,81	III	1	75,60		6	43,8	III

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'influence du temps sur la conductibilité des colloïdes mesurée à deux niveaux différents.* Note (1) de M. PAPAYANNO, présentée par M. Jean Perrin.

L'étude de la conductibilité des solutions colloïdales et des suspensions en fonction du temps constitue un criterium de l'évolution au cours du temps de ces substances. Jusqu'à présent les auteurs qui se sont occupés de

(1) Séance du 7 novembre 1932.

la question se sont bornés à mesurer cette conductibilité à une hauteur déterminée de la colonne liquide.

Aussi m'a-t-il paru intéressant d'effectuer cette mesure à deux niveaux différents de la colonne étudiée pour déceler, par une méthode dont on connaît l'extrême sensibilité, l'importance que peuvent prendre les phénomènes de sédimentation.

Le vase de conductibilité comportant deux séries d'électrodes dont la différence de niveau était, selon les expériences, de 5 à 8^m, était plongé dans un thermostat dont la température était constante à 0°, 05 près.

La précision de la mesure était de 0,3 pour 100 environ, grâce à l'emploi d'un pont à fil de 40^m.

J'ai étudié avec ce dispositif des systèmes dispersés différents des suspensions de grains de mastic sélectionnés par centrifugation, des suspensions de collodion et des solutions colloïdales d'argent obtenues soit par voie électrique, soit par voie chimique.

On constate que la conductibilité de tous ces systèmes en fonction du temps varie de manière très différente selon que l'on considère les électrodes du niveau supérieur ou celles du niveau inférieur.

Les courbes représentant ces variations sont d'allure nettement divergente : l'écart $(S - I)/S$, où S représente la conductibilité au niveau supérieur et I la conductibilité au niveau inférieur, augmente au cours de l'évolution.

Ces mesures sont délicates car les écarts observés sont faibles, en outre, il est nécessaire pour éviter l'introduction d'une cause d'erreur systématique d'opérer sur de l'eau non seulement débarrassée du CO_2 mais encore ultra-filtrée.

Si l'on étudie ainsi de l'eau de conductibilité ordinaire, celle-ci présente à un degré plus faible le phénomène décrit avec des solutions colloïdales, sans doute par suite de la sédimentation de particules ultra-microscopiques.

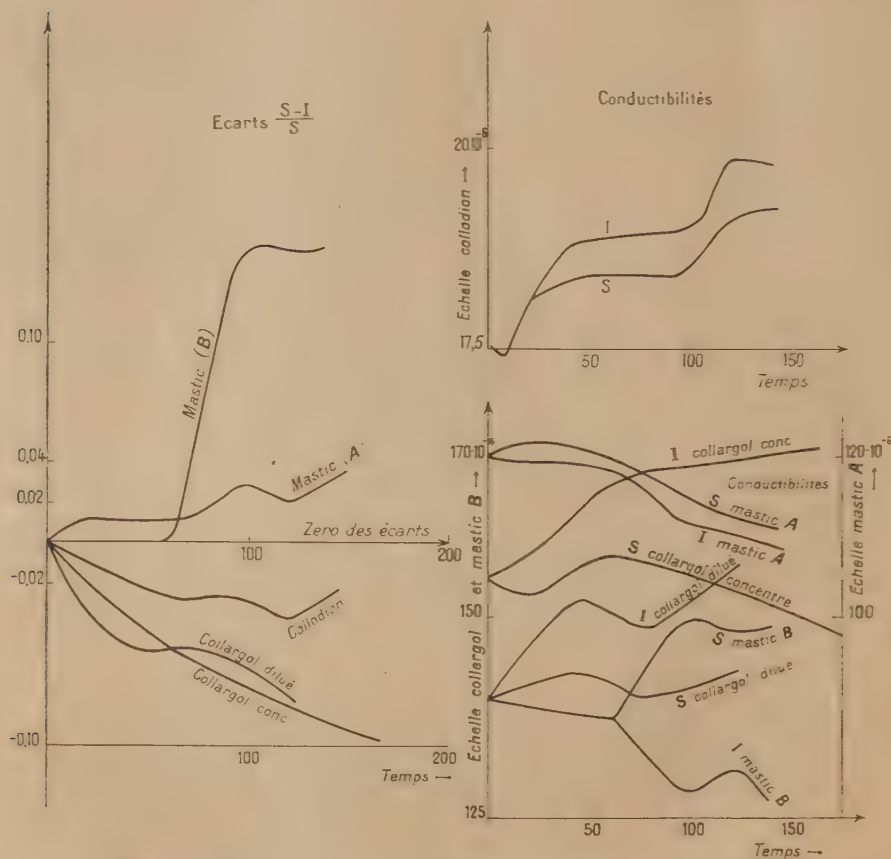
Mais si l'on utilise de l'eau de conductibilité optiquement vide cette anomalie disparaît.

Pour des suspensions à gros grains telles que les suspensions de mastic, la courbe de conductibilité au niveau S est toujours située au-dessus de celle correspondant au niveau I et l'écart entre les deux courbes augmente régulièrement lorsque l'on considère des durées d'évolution de l'ordre de 150 heures. On vérifie, du reste, que cet écart est d'autant plus grand que le diamètre des particules considérées est lui-même plus grand.

Au contraire, pour des systèmes tels que des suspensions fines de collo-

dion et des solutions colloïdales d'argent la courbe relative au niveau I est toujours supérieure à celle relative au niveau S, l'écart entre les deux courbes augmentant constamment.

Sur les figures, la courbe A est relative à du mastic de diamètre inférieur à celui du mastic B.



On peut représenter les résultats d'une manière particulièrement nette en portant en abscisses le temps exprimé en heures et en ordonnées l'écart relatif $(S - I)/S$. La figure représente quelques-uns des résultats obtenus.

En conséquence la détermination de la conductibilité à différentes hauteurs d'une solution colloïdale apporte un nouvel élément à l'étude de l'évolution de ces substances.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur l'affinité superficielle du caoutchouc pour la charge.* Note de M. E. VELLINGER, présentée par M. Jean Perrin.

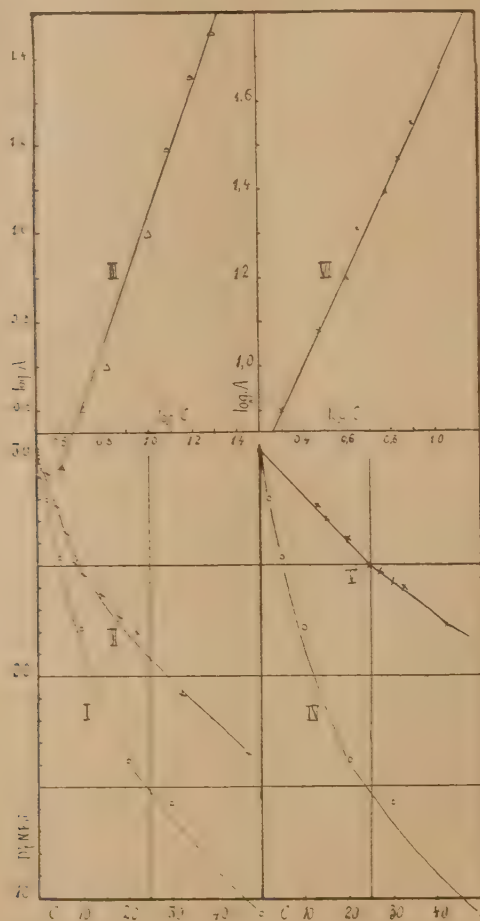
On sait qu'il existe une relation entre les propriétés mécaniques du caoutchouc et la nature de la charge qui lui est incorporée. On a constaté que certaines charges ont la propriété d'améliorer considérablement les caractéristiques mécaniques du caoutchouc. Ainsi, l'oxyde de zinc se montre comme un agent de renforcement meilleur que des substances à grain plus fin. Le lithopone dont la finesse est du même ordre de grandeur que celle de l'oxyde de zinc n'a aucune action renforçante. Le noir de gaz a l'action la plus puissante que l'on connaisse. Or les charges renforçantes sont toutes de très bons absorbants. Par contre les charges inertes sont très médiocres à ce point de vue. Les phénomènes d'adsorption semblent donc jouer un rôle important dans l'action renforçante des charges et, par conséquent, les substances à forte activité superficielles qui sont adsorbées par ces charges.

Nous avons montré ⁽¹⁾, que l'activité de la gomme pure, débarrassée de ses constituants résineux, est très faible, sinon nulle. Par contre, les résines extraites du caoutchouc par l'acétone ont une activité extraordinaire. On peut se demander, dans ces conditions, si les résines ne contribuent pas efficacement à l'action de renforcement grâce à une affinité superficielle très grande à la fois pour la gomme et pour la charge.

Effectivement, l'expérience nous a montré que les résines sont également absorbées par ces deux substances. Si l'on détermine la tension interfaciale des solutions benzéniques de résine en présence et en l'absence de charges, on constate que la présence de substances adsorbantes détermine une forte élévation de tension. Tout se passe comme si une partie de la résine était éliminée de la solution (voir figure). On peut admettre que cette élévation de tension interfaciale correspondra à la quantité de résine adsorbée. On peut calculer la quantité de résine adsorbée et la concentration de la solution benzénique correspondant à cette tension. Les logarithmes de ces quantités définissent une droite avec une très bonne approximation conformément à l'expression logarithmique de l'isotherme d'adsorption de Freundlich. Les mêmes faits s'observent avec le caoutchouc.

(¹) E. VELLINGER, *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 788.

On sait que la résine est indispensable pour la fabrication du caoutchouc de bonne qualité. Il semble donc bien que son rôle soit d'activer les car-



Courbe de tension interfaciale des solutions benzéniques de résine en fonction de la concentration (en milligrammes pour 100 cm³) en absence (I) et en présence (II) de caoutchouc; en absence (IV) et en présence (V) de charges (noir de gaz). Adsorption de la résine par le caoutchouc (III) et par la charge (VI). Expression logarithmique des isothermes d'adsorption de Freundlich (A , quantité de résine adsorbée et C , concentration de la solution).

bures du caoutchouc et de déterminer une liaison superficielle entre la charge active d'une part et la gomme peu active d'autre part.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Sur les composés de l'acide tartrique et du chrome.*

Note de M. J.-P. MATHIEU, présentée par M. A. Cotton.

Dans une Communication précédente ⁽¹⁾, j'ai indiqué que l'hydroxyde de chrome se dissout dans les solutions d'acide tartrique en formant d'abord un tartrate normal de couleur bleue. Ce composé, qui ne semble pas avoir été signalé, n'a pu être isolé par suite de sa grande solubilité, et du fait qu'en solution aqueuse, il se transforme, comme je l'ai montré, en un complexe violet foncé où le chrome est entièrement dissimulé. L'étude de la cinétique de cette transformation par diverses méthodes indique que l'anion complexe contient probablement un atome de chrome uni à un radical T d'acide tartrique, et que de l'acide tartrique est libéré dans la transformation.

Comme ce composé complexe n'a pu être isolé à l'état de cristaux, j'ai déterminé ici sa composition et sa constitution par des méthodes physico-chimiques.

Ces études ont porté sur des solutions contenant toutes dans un même volume un même poids d'acide tartrique, soit n équivalents-grammes ($n = 149 \cdot 10^{-6}$ dans 10^{cm^3}) et des quantités variables d'hydroxyde de chrome. Ces solutions avaient été au préalable abandonnées pendant plusieurs mois à la température ordinaire pour que la formation du complexe fût complète.

Si l'on ajoute une quantité suffisante d'une base alcaline à l'une quelconque de ces solutions, sa couleur passe du violet au vert, sans que l'hydroxyde de chrome précipite. On a suivi, au cours de l'addition de soude, les variations de l'acidité (pH) de la conductivité (k), du pouvoir rotatoire (α_{578}), de l'absorption lumineuse. L'allure des courbes est la même pour toutes les solutions. Elle est représentée par la figure.

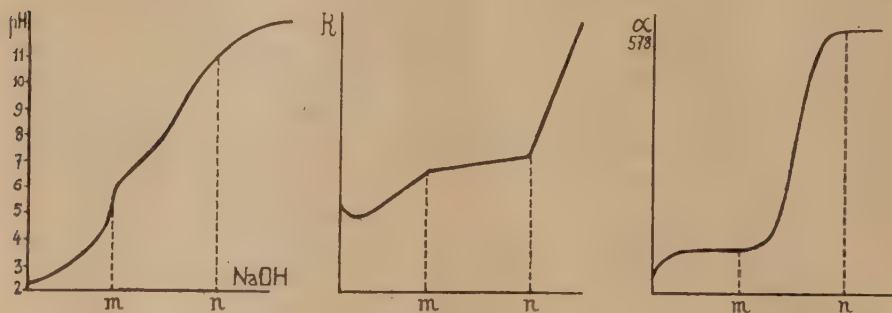
Toutes ces courbes montrent deux singularités aux points d'abscisses m et n . La position de ces points est surtout déterminée avec précision sur les courbes k .

Le second point singulier a la même abscisse pour toutes les solutions, quelle que soit leur teneur en chrome: il correspond à l'addition de n molécules-grammes de NaOH. Donc l'acidité totale, *mesurée par conductivité*, de

(1) J.-P. MATHIEU, *Comptes rendus*, 193, 1931, p. 1079.

la solution d'acide tartrique dont on part, ne change pas quand on y introduit du chrome sous forme de complexe. C'est pour la même valeur n que tendent vers l'horizontale les courbes pH et α .

L'abscisse m du premier point anguleux de la courbe k est au contraire d'autant plus rapprochée de l'origine que la solution renferme plus de chrome. A ce point correspondent : sur la courbe pH un point d'inflexion à tangente verticale; sur la courbe α un palier horizontal. En même temps,



on remarque que le changement de couleur des solutions violettes ne commence à se produire qu'à partir du point d'abscisse m des courbes de saturation.

Ces faits conduisent à penser que dans la neutralisation des solutions précédentes par la soude, l'acide tartrique libre qu'elles contiennent est d'abord saturé, puis que la base réagit avec le complexe. En effet les courbes pH et k sont superposables, dans leur première partie, aux courbes que fournit une solution d'acide tartrique pur. La première ascension de la courbe α s'explique également par la formation de tartrate neutre de sodium.

La seconde partie de la courbe pH représente une courbe de neutralisation d'un acide faible. Elle est asymptote à la verticale en n si on la corrige pour tenir compte, vers les pH élevés, de la quantité de soude nécessaire pour donner au milieu la réaction alcaline. La seconde partie de la courbe α a également le caractère d'une courbe de saturation (¹).

Tout se passe comme si le complexe étudié était un acide très faible. La

(¹) J. LIQUIER, *Annales de Physique*, 10^e série, 8, 1927, p. 121.

conservation de l'acidité totale de la solution exige que cet acide soit bibasique ; ses deux fonctions doivent posséder des pK assez voisins ⁽¹⁾.

Le complexe doit donc s'écrire $[T^rCr^y]H^z$, en mettant en évidence 2 H acides. L'examen des courbes k permet de déterminer le rapport x/y . En effet, $(n - m)/2$ représente le nombre de molécules-grammes d'acide tartrique combinées au chrome dont le nombre d'atomes-grammes qui existe dans chaque solution est connu. La moyenne des mesures faites sur 11 solutions dans lesquelles la quantité de chrome variait de 73.10^{-6} à 520.10^{-6} atome-gramme pour 10^{cm^3} , a conduit à la valeur $x/y = 0,996$.

Le complexe violet, ou acide chromitartrique peut donc s'écrire $[TCr]H^2$; ses sels alcalins verts : $[TCr]Na^3$.

Le maximum de la bande d'absorption que ces solutions possèdent dans le visible se déplace depuis $0^{\mu},56$ jusque vers $0^{\mu},60$. Le dichroïsme circulaire et l'anomalie de la dispersion rotatoire subissent le même déplacement, si l'on considère toutefois les solutions fraîchement neutralisées. En milieu alcalin, en effet, se produisent des mutarotations importantes et compliquées, qui indiquent la formation de nouveaux composés et que j'exposerai prochainement.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Chaleurs d'humectation du gel de silice par divers liquides*. Note ⁽²⁾ de M. **ROBERT BERTHON**, présentée par M. Matignon.

Un certain nombre de tentatives ont été faites pour essayer de retrouver par le calcul les chaleurs d'humectation déterminées expérimentalement. Ces calculs sont déduits par voie thermodynamique de la variation de l'énergie *totale interfaciale*, avant et après immersion. Ils reposent essentiellement sur l'hypothèse tacite d'éléments de surface d'adsorption *plans* ⁽³⁾.

Dans l'hypothèse de Patrick et Grimm ⁽⁴⁾ tous les grains de gel sont

⁽¹⁾ La phénolphthaleïne vire vers $pH = 9$. On voit sur la figure que cet indicateur ne donnera pas de renseignements corrects sur l'acidité totale des solutions.

⁽²⁾ Séance du 21 novembre 1932.

⁽³⁾ Nous entendons ici par surfaces « planes » des surfaces dont le rayon de courbure est grand comparé aux dimensions moléculaires et pour lesquelles, par conséquent, le plan tangent en un point peut être supposé contenir tous les atomes voisins de ce point.

⁽⁴⁾ PATRICK et GRIMM, *Am. Ch. Soc.*, 43, 1921, p. 2144.

tapissés d'une couche monomoléculaire d'eau et c'est la diminution d'énergie dans le remplacement de cette interface eau-air qui constitue la chaleur d'humectation.

Ceci conduit à admettre que la chaleur d'humectation du gel de silice par l'eau doit représenter un *maximum* pouvant être atteint pour les liquides humectants ayant une énergie interfaciale nulle vis-à-vis de l'eau, mais jamais dépassé. Il n'en est rien, nous avons trouvé toute une série de nombres très supérieurs (voir le tableau). Patrick et Grimm avaient d'ailleurs constaté eux-mêmes que la chaleur d'humectation par l'alcool était supérieure à celle de l'eau. On peut remarquer que d'une façon générale ce sont les liquides « polaires » qui donnent une chaleur d'humectation supérieure à celle de l'eau.

L'hypothèse de Patrick et Grimm est donc certainement erronée. D'ailleurs le calcul de l'eau tapissant les grains de gel à l'état monomoléculaire conduit pour la surface envisagée, à des teneurs en eau supérieures à celles du gel réel (environ 20 pour 100 au lieu de 5 pour 100).

La théorie thermodynamique de Bartell et Fu ⁽¹⁾ représente certainement une approximation meilleure de la chaleur d'humectation puisqu'elle fait intervenir à la place d'une surface d'eau une surface de silice minérale, néanmoins elle néglige les effets des très petits capillaires, c'est-à-dire des surfaces « non planes ».

Dans le cas de telles surfaces, la « pression d'adsorption » donnée en fonction de la pression interne, d'après Bartell et Osterhof ⁽²⁾ par la relation $P_a = (W_a/W_c)P_i$ est plus grande que sur une surface « plane ». Plus l'énergie d'adhésion du solide au liquide (W_a) l'emporte sur l'énergie de cohésion (W_c) du liquide, plus l'effet de la courbure de la surface capillaire se fait sentir en produisant un *excès* de compression du film superficiel excès donnant lieu à une chaleur de compression.

Le tableau suivant contient les chaleurs d'humectation (Q) d'un gel Patrick (5,5 pour 100 d'eau) pour divers liquides organiques, soigneusement purifiés, déterminées dans un calorimètre analogue à celui de Bartell et Fu (*J. Phys. Chem.*, 33, 1929, p. 1758).

(1) BARTELL et FU, *Colloid symp. mon.*, 7, 1930, p. 135.

(2) BARTELL et OSTERHOF, *Colloid symp. mon.*, 5, 1927, p. 113.

Liquide.	Q c/gr.	$W_{a(H_2O)}$ (°).	W_c (°).	$W_a - W_c$ (°).
Sulfure de C.....	7,66	55,82	62,76	— 6,94
Tétrachlorure de C.....	10,55	54,45	53,39	+ 1,06
Bromobenzène.....	15,10	69,23	72,52	— 3,29
Benzène.....	16,17	66,63	57,69	+ 8,94
Nitrobenzène.....	18,85	90,52	86,76	+ 3,76
Eau.....	21,73	145,6	145,6	0
Benzonitrile.....	24,44	—	—	—
Acétophénone.....	24,99	—	—	—
Alcool éthylique.....	25,50	95,2	44,8	+50,4
Alcool méthylique.....	26,21	95,5	45,4	+50,1
Acétate d'éthyle.....	26,41	—	—	—
Aniline.....	26,74	109,61	85,16	+24,45
Acide acétique.....	27,46	100,4	55,2	+45,2

(°) Valeurs en ergs/cm² prises dans les Mémoires du laboratoire Harkins, parus dans le *J. Am. Chem. Soc.*

L'énergie d'adhésion d'un certain nombre de liquides pour la silice peut être déduite des mesures d'angles de contact de Bartell et Merrill (1) par la relation de Th. Young. On constate ainsi qu'elle est en général supérieure à l'énergie d'adhésion de ces mêmes liquides pour l'eau, la différence, approximativement constante, s'élevant à quelques ergs seulement; aussi les valeurs figurant dans le tableau sont ces dernières dont on possède une gamme plus étendue.

On peut remarquer que ce sont les liquides polaires qui présentent les plus grandes différences $W_a - W_c$ et qu'ils doivent par conséquent donner le plus grand excès de compression dans les capillaires atteignant les dimensions moléculaires, c'est bien ce que montrent les résultats que nous avons obtenus.

Toute théorie purement thermodynamique de la chaleur d'humectation du gel de silice est certainement incomplète parce qu'elle néglige les facteurs géométriques de la surface qui, sans avoir un rôle prépondérant, ont cependant une influence qui est loin d'être négligeable. L'influence de ces facteurs géométriques est d'autant plus grande que les capillaires sont plus étroits.

(1) BARTELL et MERRILL, *J. Phys. Chem.*, 36, 1932, p. 1178.

CHIMIE PHYSIQUE. — *Influence de la valeur de l'allongement réalisé au cours de tractions successives, suivies de vieillissements, sur la limite élastique et le module d'Young d'un acier doux.* Note ⁽¹⁾ de M. **JEAN GALIBOURG**, présentée par M. Léon Guillet.

Après écrouissage par traction, la loi de proportionnalité des efforts et des allongements, énoncés par Hooke, ne se vérifie plus. Un vieillissement à la température ordinaire ou à température modérée, rétablit la proportionnalité pour l'acier et le nickel.

En poursuivant l'étude de ce phénomène ⁽²⁾, j'ai cherché à déterminer s'il se manifestait encore quand on avait fait subir à l'acier, par simple traction, l'écrouissage maximum compatible avec la nature du métal.

Première série d'essais. — Cinq éprouvettes d'acier doux ont été tirées sur une machine de traction, de façon à produire des allongements variés, suivis de vieillissements de 10 minutes à 165°-170°, dans les conditions suivantes :

Conditions de traction.

N° d'éprouvettes.

- 1..... Allongement jusqu'à la rupture ($A = 20,5$ pour 100 hors striction), vieillissement et deuxième traction
- 2..... Allongement de 10 pour 100, vieillissement et deuxième traction
- 3..... Série d'allongements de 5 pour 100, chaque traction étant suivie d'un vieillissement
- 4..... Série d'allongements arrêtés à la fin du palier de la courbe de traction, chaque traction étant suivie d'un vieillissement

Le tableau suivant donne pour chaque traction la valeur de la limite élastique apparente et de l'effort maximum auquel chaque traction a été arrêtée. Ces deux caractéristiques sont rapportées à la fois à la section initiale avant la première traction et à la section initiale au début de chaque traction partielle.

⁽¹⁾ Séance du 21 novembre 1932.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 190, 1930, p. 168; 194, 1932, p. 1635.

*Influence de l'allongement réalisé au cours de tractions successives
avec vieillissements intermédiaires sur les caractéristiques à la traction d'un acier doux.*

N° de l'é- prou- vette.	Première traction.			Deuxième traction.				Troisième traction.			
	E.	M.	A %.	E.	M.	A %		E.	M.	A %	
						2 ^{mm} traction.	depuis le début.			3 ^{mm} traction.	depuis le début.
1....	26,3	36,2	20,5	41,7 31,5	43 (R) 51,75	3,8	24,3	—	—	—	—
2....	24,9	33,4	10	39 43	42,8 (R) 47	9,6	19,6	—	—	—	—
3....	24,8	28,5	5	35,3 37,1	38,4 40,4	5	10	44,0 45,7	44,8 49,4	5, —	15
4....	25,4	27,9	4,6	34,2 35,9	35,2 36,9	2,8	7,5	40,8 43,75	41,1 44,25	3,16	10,6
N° de l'é- prou- vette.	Quatrième traction.			Tractions.							
	E.	M.	A %.	4 ^{mm} traction.	depuis le début.	Cinquième. E = R, A = 0.	Sixième. E = R, A = 0.	Septième. E = R, A = 0.	Huitième. E = R, A = 0.		
1....	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2....	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3....	49,0 56,4	49,0 (R) 56,4	—	0	15	—	—	—	—	—	—
4....	45,8 50,7	46,0 50,75	—	3,5	14,16	48,7 (R) 55,8	50,0 (R) 57,2	50,0 (R) 57,2	50,4 (R) 57,6	—	—

Conditions de l'essai. — N° 1. Première traction jusqu'à la rupture. — N° 2. Allongement 10 %. — N° 3. Allongement 5 % à chaque traction. — N° 4. Tractions jusqu'à la fin du palier.

E = limite élastique apparente; M = effort maximum atteint; A % = allongement % hors striction.

La lettre (R) suivant certains nombres indique que l'éprouvette est rompue. Les nombres en chiffres plus gras sont rapportés aux sections d'éprouvettes au début de chaque traction partielle.

Conclusions de ces premiers essais. — a. La limite élastique finale la plus élevée est obtenue quand l'allongement pour 100, lors de chaque traction partielle est le plus faible et le nombre de tractions intermédiaires le plus élevé; mais aussi l'allongement total avant rupture est le plus faible.

b. Après la première traction, la limite élastique apparente, rétablie par vieillissement, est d'autant plus faible que la charge maximum, atteinte lors de la première traction, est elle-même plus faible.

Deuxième série d'essais. — Sur une éprouvette préparée comme l'éprouvette n° 4, avec quatre tractions et quatre vieillissements, j'ai déterminé, au moyen de l'élasticimètre à miroirs de Martens, la courbe de traction jusqu'à 47^{ks},5 par millimètre carré.

Conclusions générales. — *a.* Les courbes de charge et de décharge sont parfaitement superposées. Donc, après le traitement imposé, l'élasticité du métal apparaît parfaitement rétablie.

b. Le module d'élasticité du métal recuit (19250^{ks} par millimètre carré) est supérieur à celui du métal écroui et vieilli (17930) si l'on rapporte les charges à la section initiale avant la première traction, mais inférieure si l'on rapporte les charges à la section au début de la dernière traction (20320).

J'ai observé le même phénomène dans le cas du nickel :

Module du nickel recuit.....	22 284
Module du nickel écroui et vieilli (charges rapportées à la section avant la première traction).....	21 450
Module du nickel écroui et vieilli (charges rapportées à la section avant la dernière traction).....	22 640

On peut donc faire varier par écrouissage le module de Young de certains métaux.

PHYSICO-CHIMIE. — *Sur l'inflammation accidentelle des vapeurs d'essences par les étincelles électriques.* Note de MM. **ANDRÉ KLING** et **ALFRED SOULIER**, présentée par M. Fabry.

Lorsqu'il se produit un sinistre, résultant de l'inflammation accidentelle des vapeurs d'essences de pétrole, ou de produits analogues, la recherche des causes de l'accident est, en général, difficile. Aussi n'est-il pas rare de voir expliquer l'accident à l'aide d'arguments commodes, mais de caractère purement hypothétique.

Parmi les explications faciles, il en est une que l'on invoque de plus en plus fréquemment depuis quelques années. Elle concerne l'intervention possible d'étincelles électriques, comme cause initiale du sinistre. Certes, il est indéniable que, lorsqu'elle se produit dans des conditions favorables, une étincelle électrique peut enflammer des vapeurs combustibles. C'est ainsi, par exemple, que des incendies d'essence ont été provoqués par l'éclatement d'une étincelle jaillissant entre un objet métallique et les parois de réservoirs métalliques, isolés électriquement, dans lesquels on avait fait

couler un jet d'essence, le frottement du liquide non conducteur sur la tôle du réservoir ayant provoqué son électrisation.

Nous avons commencé par vérifier que, pour les conditions expérimentales dans lesquelles nous opérons, chacun de ces mélanges, introduit dans un même eudiomètre, renversé sur la cuve à mercure, subissait la combustion intégrale lorsqu'il était allumé par l'étincelle nourrie provenant d'une petite bobine de Ruhmkorff. Après quoi nous avons introduit, dans ce même eudiomètre, un volume constant de chacun des mélanges, et nous l'avons soumis à l'action d'étincelles éclatant entre l'extrémité des fils de platine de l'eudiomètre, étincelles que nous produisions à l'aide d'une petite machine de Wimshurst, dont les plateaux mesuraient 25^{cm} de diamètre; cette machine était munie de condensateurs amovibles. Nous avons opéré dans l'obscurité, de manière à vérifier que, dans chaque expérience, l'étincelle traversait bien la masse gazeuse. Nous avons constaté que, pour tous les mélanges sur lesquels nous avons opéré, l'allumage était provoqué par l'étincelle que fournissait la machine munie de ses condensateurs.

Mais si, par suppression des condensateurs de la machine, nous réduisons la capacité à n'être plus que celle représentée par les deux sphères d'éclatement (de 1^{cm} de diamètre), l'étincelle devenait grêle, d'aspect bien connu, et devenait alors incapable d'allumer le mélange tonnant. Par accroissement progressif de la capacité de la machine, réalisé en intercalant progressivement les condensateurs, nous ramenions alors peu à peu l'étincelle à un état tel qu'elle redevenait capable de provoquer à nouveau l'allumage des mélanges, déterminant la combustion totale.

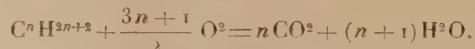
De même, en interposant, entre les sphères de la même machine, de petites bandes de papier Joseph, imbibées, soit d'essence minérale, soit d'éther, soit de benzine, nous avons constaté que l'allumage de ces solvants volatils se produisait, ou non, suivant que l'étincelle provenait de la machine pourvue, ou dépourvue, de ses condensateurs.

Mais, partant de ce fait acquis, on a voulu ensuite généraliser l'intervention possible de ce genre de processus d'inflammation, et l'on a été jusqu'à prétendre que le fait de nettoyer des étoffes légères (soie, soie artificielle, etc.) dans des bains d'essences, pouvait entraîner l'inflammation des vapeurs d'hydrocarbures les plus volatils contenus dans cette essence. Cette hypothèse, admise comme vérité démontrée, a même déterminé récemment, à l'étranger, une décision de justice que la grande presse internationale a diffusée largement, en vue de l'édification du public. Il s'agissait, en l'espèce, d'une personne qui, nettoyant des bas de soie artificielle,

dans un bain d'essence, aurait été brûlée vive, par suite de l'inflammation qu'auraient subies les vapeurs d'essences mélangées à l'air, inflammation qui aurait eu pour point de départ l'électrisation acquise par le tissu frotté au contact de l'essence.

Persuadés que nous étions de l'inanité de cette explication, nous avons pensé qu'il ne serait pas inutile de préciser expérimentalement sous quelles conditions les étincelles électriques étaient susceptibles d'enflammer les mélanges gazeux combustibles. A cet effet, nous avons soumis un certain nombre d'entre eux, se présentant dans les conditions optima de combustibilité, à l'action d'étincelles émanant d'une source électrique dont nous pouvions faire varier la capacité.

Les atmosphères gazeuses combustibles que nous avons utilisées furent obtenues en mélangeant à plusieurs hydrocarbures saturés gazeux : propane, butane, pentane, préparés à l'état pur, des proportions d'oxygène exactement nécessaires à en assurer la combustion complète, d'après l'équation



Ces essais démontrent donc que toute étincelle produite par une source ne possédant pas de capacité appréciable, par exemple par des fragments de tissu de soie, ou de caoutchouc frottés en présence de liquides isolants inflammables, est incapable de provoquer leur inflammation car, l'énergie potentielle de l'étincelle étant $1/2 CV^2$, sa valeur ne peut devenir suffisante à vaincre, le long du trajet de l'étincelle, les résistances passives qui s'opposent à la combustion de mélanges gazeux, qu'autant que la capacité C possédera elle-même une valeur suffisante à le permettre.

En résumé, nous estimons que les seules étincelles électriques, susceptibles de provoquer l'inflammation de mélanges de vapeurs combustibles et d'air, sont celles que produisent des appareils industriels, tels que : transformateurs, machines, bobines, canalisations mal isolées, etc.; mais que celles que provoque le frottement de corps isolés (par exemple celui de courroies en fonctionnement) doivent être considérées comme inoffensives, parce que ne libérant pas une quantité d'énergie appréciable (*).

(*) Dans la dernière catégorie des étincelles inoffensives, nous ne classerons pas celles qui prennent naissance à la surface des cylindres métalliques utilisés à la fabrication des films à base d'éthers de cellulose, au moment où la pellicule du film se détache de ces cylindres, car, dans ce cas, les cylindres métalliques introduisent une capacité considérable, à la faveur de laquelle l'étincelle peut acquérir une valeur $1/2 CV^2$ importante.

CHIMIE MINÉRALE. — *Sur l'existence des phosphates basiques*. Note de MM. **PIERRE JOLIBOIS** et **LOUIS CLOUTIER**, présentée par M. H. Le Chatelier.

L'un de nous ⁽¹⁾ a montré que la précipitation méthodique du phosphate tricalcique en présence d'un excès de chaux pouvait, au bout d'un temps très long, donner naissance à une matière ayant une basicité voisine de celle du phosphate tétracalcique. Ce corps se présente dans nos expériences comme un composé d'adsorption du phosphate tricalcique, dont la composition dépend de la concentration de la liqueur de chaux avec laquelle il est en équilibre.

L'existence dans ce cas d'un composé basique défini est loin d'être prouvée. Il en est de même du composé décrit sous le nom d'hydroxyapatite.

Nous avons voulu examiner si, en employant la technique décrite dans une Note récente ⁽²⁾, on obtenait, dans la précipitation des phosphates métalliques, des composés définis basiques.

Nous avons réalisé le mélange instantané de solutions métalliques avec des solutions équimoléculaires de phosphate alcalin contenant une quantité variable d'alcali en fonction de laquelle nous avons mesuré la composition du précipité obtenu.

Plusieurs cas sont à distinguer suivant que le précipité de l'oxyde du métal considéré est soluble ou non dans un excès d'alcali. Si nous appliquons la méthode ci-dessus à un mélange équimoléculaire d'acide phosphorique et de nitrate de plomb de concentration $N \times 0,025$, nous obtenons les résultats décrits dans le tableau ci-dessous :

Titre des solutions. Rapport $\frac{\text{Na}^2\text{O}}{\text{P}^2\text{O}_5}$.	Rapport moléculaire $\frac{\text{Pb O}}{\text{P}^2\text{O}_5}$ dans le précipité.
0.....	3,00
1.....	3,00
3.....	3,04
5.....	3,01
7.....	3,00
10.....	3,50

⁽¹⁾ P. JOLIBOIS et J. MAZE-SENCIER, *Comptes rendus*, 181, 1925, p. 36.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 195, 1932, p. 795.

Au delà, dissolution du précipité.

Ceci nous montre qu'il ne se précipite pas de phosphate basique même en solution contenant un excès très notable d'alcali libre.

Des résultats analogues sont obtenus en changeant dans le mélange précipitant le rapport $\text{PbO}/\text{P}^2\text{O}^5$; nous avons fait des expériences dans lesquelles cette proportion était égale à 5 et nous avons seulement constaté dans les mélanges très riches en soude libre que la basicité du précipité augmentait régulièrement avec la teneur en soude sans jamais présenter une constance qui pouvait faire croire à l'existence d'un corps défini.

Les résultats obtenus dans la précipitation de solutions équimoléculaires ($N \approx 0,025$) de sulfate de cuivre et d'acide phosphorique sont consignés dans le tableau suivant :

Titre des solutions. Rapport $\text{Na}^2\text{O}/\text{P}^2\text{O}^5$.	Rapport $\text{CuO}/\text{P}^2\text{O}^5$ dans le précipité.
1.....	pas de précipité
2.....	3.
3.....	4.3
4.....	7.7
5.....	11.6
6.....	20
10.....	pas de P^2O^5

On voit donc que le précipité défini ne se forme que dans des solutions d'une basicité inférieure à celle du phosphate disodique. Lorsque la basicité augmente dans les liqueurs précipitantes, le rapport $\text{CuO}/\text{P}^2\text{O}^5$ varie linéairement dans les précipités.

Il en résulte qu'aucun composé basique n'apparaît dans ces conditions et que les précipités obtenus doivent être considérés comme des mélanges en proportion variable de phosphate trimétallique de cuivre et d'hydroxyde de cuivre. Pour les hautes teneurs en alcali, il y a déplacement de l'acide phosphorique et formation d'hydroxyde de cuivre.

Dans le cas de la précipitation du phosphate ferrique le composé qui apparaît est le sel correspondant au rapport $\text{Fe}^2\text{O}^3/\text{P}^2\text{O}^5 = 1$, lorsque la basicité du phosphate alcalin employé dans la réaction correspond au mono ou au bimétallique. Dans une zone de basicité qui comprend le sel trimétallique, le phosphate ferrique se met en solution colloïdale et ne peut être séparé.

Lorsque la précipitation se fait au moyen d'un phosphate alcalin dans lequel le rapport $\text{Na}^2\text{O}/\text{P}^2\text{O}^5$ dépasse 5, l'acide phosphorique est déplacé et le précipité est constitué uniquement par de l'oxyde ferrique.

Dans aucun cas, il n'apparaît de composé défini basique.

On voit d'après ces trois exemples que l'existence dans des cas très différents de phosphates basiques obtenus par précipitation est très improbable.

Nous avons généralisé ce résultat en étudiant la précipitation des phosphates d'aluminium, de zinc, d'argent, de manganèse, de chrome et d'uranium.

Bien que l'on ait décrit la formation dans de telles réactions de nombreux précipités basiques définis, l'application de notre méthode ne nous a jamais donné que des phosphates tribasiques comme composés définis de basicité maxima. Les substances de basicité supérieure obtenues se comportent comme des mélanges de phosphates trimétalliques et d'oxydes.

On peut donc dire que, d'une manière générale, l'existence des phosphates basiques obtenus par voie humide est aléatoire.

CHIMIE ORGANIQUE. — *Sur le triacétate du glycogène.*

Note de M. W. S. REICH, présentée par M. Gabriel Bertrand.

Le problème de la transformation des polyholosides élevés en leurs esters et la récupération de ces polyholosides par saponification n'est pas encore résolu. Il résulte des nombreux travaux ⁽¹⁾ effectués dans cette direction que les corps régénérés n'ont pas toutes les propriétés physiques (effet Tyndall) et chimiques (vitesses d'hydrolyse) des corps initiaux. On ne peut donc pas se servir de ces esters pour en conclure directement la constitution des polyholosides qui s'y trouvent engagés.

Dans un travail récent ⁽²⁾ j'ai déjà montré que le phosphore n'entre pas dans la constitution du glycogène.

Poursuivant les recherches, j'ai été amené à élaborer une méthode d'estérification (acétylation) telle que le glycogène récupéré à partir de cet ester par saponification ait toutes les propriétés physiques et chimiques du glycogène initial.

Pour arriver à ce résultat il a fallu :

1° Que l'estérification soit faite dans un milieu totalement exempt d'eau et d'acide libre.

⁽¹⁾ W. HAWORTH, HIRST et I. WEBB, *Journ. Chem. Soc. London*, 132, 1929, p. 2479; PRINGSHEIM et LASSMANN, *Ber. d. deutsch. Chem. Ges.*, 55, 1922, p. 1409.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 2141.

2° En présence d'acétate de sodium comme catalyseur.

3° Que la saponification soit effectuée à 0°, dans un milieu ne renfermant que la plus petite quantité d'eau possible.

Technique. — 3% de glycogène bien desséché sont chauffés avec 45% de pyridine ⁽¹⁾ pendant 12 heures, entre 60 et 70°. On ajoute ensuite 15cm³ d'anhydride acétique ⁽²⁾ et, comme catalyseur, 0²,1 d'acétate de sodium sec, puis on laisse la réaction se poursuivre pendant 70 heures à 60°.

On refroidit la solution obtenue à 0° et l'on précipite l'acétate de glycogène avec un mélange d'alcool absolu et d'éther absolu. On centrifuge, on lave avec un mélange d'alcool et d'éther et, finalement, avec de l'eau.

Pour purifier le précipité, on le dissout dans le chloroforme et l'on précipite par l'alcool.

Le triacétate de glycogène ainsi obtenu est une poudre blanche, amorphe, hygroscopique, qui, dans la pyridine, a un pouvoir rotatoire de $[\alpha]_D^{21} = +160,4$.

Dosage du groupement acétyle : trouvé 62,8 pour 100, calculé 62,5 pour 100.

Pour la saponification du triacétate de glycogène on le traite pendant 24 heures à 0°, avec une solution de KOH $n/2$ dans l'alcool absolu.

Ensuite on neutralise, à -20°, l'excès de KOH avec une solution $n/2$ d'acide acétique dans l'alcool absolu. On centrifuge, on lave le précipité plusieurs fois avec l'alcool absolu et l'on sèche dans le vide à température ordinaire. Pour purifier le produit, on le dissout dans l'eau, puis on le précipite avec de l'alcool. On répète cette opération plusieurs fois, on redissout dans l'eau et l'on électrolyse la solution. Finalement, on précipite le glycogène purifié par l'alcool.

Le glycogène ainsi obtenu est absolument identique au glycogène initial. Je l'ai vérifié :

- 1° Par l'absence totale de pouvoir réducteur;
- 2° Par la coloration brune caractéristique avec l'iode;
- 3° Par le pouvoir rotatoire : $[\alpha]_D^{21} = +207,4$ (eau) [glycogène initial $[\alpha]_D^{21} = 206,9$ (eau)];
- 4° J'ai constaté que la solution aqueuse est colloïdale, et donne dans l'eau l'effet Tyndall avec la même intensité que le glycogène initial :

(1) La pyridine, après avoir été fractionnée dans le vide, sur KOH solide, était traitée par 5 pour 100 de son poids de CO²K² séché à 140°.

(2) L'anhydride acétique a été fractionné dans le vide sur l'acétate de sodium séché à 140°. On ajoute ensuite, à 0°, 5 pour 100 de CO²K² sec pour neutraliser l'acide acétique présent.

5° Enfin, la vitesse d'hydrolyse par la maltase est la même que celle du glycogène initial (mesures polarimétriques).

L'acétylation a été effectuée sur trois préparations de glycogène du foie : l'une complètement dépourvue de phosphore, d'après la méthode que j'ai publiée dans le travail déjà cité, et deux autres qui contenaient 0,52 pour 100 et 0,12 pour 100 de phosphore.

Le glycogène récupéré des esters obtenus à partir de ces deux dernières substances ne contenait plus que 0,145 pour 100 et 0,045 pour 100 de phosphore.

De ce fait il résulte qu'on peut purifier le glycogène en passant par les dérivés acétylés.

Des travaux en cours montrent que cette méthode d'acétylation est applicable à d'autres polyholosides.

GÉOLOGIE. — *Le Pliocène marin du Maroc. Essai d'histoire de l'Atlantique marocain.* Note de M. **JACQUES BOURCART.**

On peut reconnaître, au Maroc, les deux termes habituels du Pliocène : un Pliocène ancien, uniquement connu encore sous forme de sédiments marins, et un Pliocène récent (Calabrien), fluvial.

Le Pliocène ancien se présente sous trois facies : 1° des boues jaunes ou roses avec une abondante faune de Pectinidés : *Pecten jacobæus* (inconnu dans la faune quaternaire), *P. planomediæ*, *P. Planariae*, *P. grandiformis*, *P. reghiensis*, *Flabellipecten Bosniaskii*, *F. Gentili*, *Chlamys opercularis*, *C. scabrellus* et de nombreuses Huitres : *Ostrea edulis* et ses variétés notamment *O. lamellosa* (très abondante avec *F. Bosniaskii* dans le Sud), *O. sacellus* passant à *O. cucullata*; 2° des craies jaunes à *Lissochlamys excisa*, *Amussium cristatum*, etc.; 3° des argiles bleues à Gastéropodes de type plaisancien (Tétouan, El Ksar el Kébir).

La faune est identique à celle du Pliocène algérien et très voisine de celle du Piémont. La principale différence est la persistance curieuse au Maroc des Crassostracées et l'existence, dans le Sud, d'un Échinide du genre *Rotuloidea*.

En revanche, la faune tranche nettement sur celle du Vindobonien supérieur par l'arrivée d'une quantité d'espèces nouvelles et se distingue aussi facilement des faunes quaternaires qui ne sont plus méditerranéennes, mais atlantiques.

Au point de vue tectonique et paléogéographique, mêmes différences entre Miocène et Pliocène : celui-ci est presque toujours discordant sur celui-là. Au Pliocène correspond une relâche de l'activité orogénique qui s'était exercée pendant tout le Miocène avec un paroxysme au Pontien. Un nouveau cycle sédimentaire commence qui se terminera par les dépôts de cailloutis calabriens.

Nous avons vu ⁽¹⁾ que la sédimentation miocène s'était faite suivant trois zones concentriques qui sont de l'intérieur à l'extérieur de l'arc rifain : 1° une zone où le Miocène manque, sauf l'Helvétien supérieur qui est transgressif; 2° une zone où le Burdigalien est concordant avec l'Aquitaniens marin et l'Oligocène du type piémontais; 3° une zone extérieure où le Burdigalien, puis le *schlier*, sont transgressifs sur un Aquitaniens continental. Ces zones paraissent se boucler avec celles que Haug avait figurées en Andalousie.

Au contraire, le littoral pliocène est très analogue comme tracé au littoral actuel, croisant tous les plis rifains; mais la mer prononçait de grandes rias (baies méditerranéennes de Gibraltar, de Tétouan) ou des golfes profonds.

On peut ainsi reconstituer le littoral atlantique : il partait du Cap Spartel pour longer les Béni Hozmar, les Ahl Sérif et le Sarsar, passait par le pied ouest du Djebel d'Ouezzan, Aïn Defali, Petitjean, la région d'El Kanséra et le Pont du Beth. De là, on le suit au pied du Tafoudeït, de Maziz à Marchand, puis par Boucheron, le long du pied de la falaise crétacée de Ben Ahmed à Settât, Bou Laouane ⁽²⁾ jusqu'aux Djebilets. Il contourne ensuite largement le Djebel Hadid et les derniers plis du Haut Atlas, où il prononce des golfes profonds comme celui de Tamanar, et atteint enfin le Cap R'ir et Agadir où il disparaît. La séparation du Maroc et des Canaries est déjà entièrement achevée à cette époque.

Le Pliocène supérieur n'existe que par taches dans la région du R'arb et des Zemmours. Ce sont des amas de galets ou de sables rouges qui ne contiennent que des ossements de Cétacés. Les galets sont en général formés par un quartzite rouge qui paraît provenir du Tafoudeït. Ces cailloutis dessinent trois amas principaux : le premier se trouve entre Larache

(1) *Comptes rendus*, 193, 1932, p. 666, 710 et 736.

(2) Ce gisement, qui contient en fait *Pecten planomediis*, *P. Planariæ*, *P. grandiformis*, était cité comme miocène par le Dr Russo. Le gisement miocène le plus au Sud se trouve à Casablanca.

et Souk-el-Arbà: un chapelet d'autres gisements tapisse le fond du golfe du R'arb, au Djebel Mzefroun, à Ain Defali, entre Sébou et Ouerr'a, près de Petitjean, Dar bel Hamri et El Kanséra; le troisième forme la grande forêt de la Mamora. On peut imaginer qu'ils sont les restes du grand delta d'un fleuve venant des Zemmours.

Ces formations correspondent certainement à une reprise de l'érosion, due probablement à une nouvelle période d'activité orogénique qui se poursuivra pendant le Quaternaire suivant des directions orthogonales à celles du Pliocène. Des cailloutis analogues et probablement de même âge existent dans la province de Cadix.

La Méditerranée pliocène communiquait, comme l'a montré Louis Gentil, très largement avec l'Atlantique par l'ennoyage de Gibraltar. Il est probable que cette communication s'est fermée au Pliocène supérieur.

Quant au détroit actuel, qui paraît dû à un système de failles disjointives, il est peut-être très récent.

En effet, les grès littoraux et dunaires à *Elephas antiquus*, *Hippopotamus amphibius*, *Rhinoceros* et outillage préchelléen ou chelléen qui se poursuivent tout du long de la côte de l'Atlantique marocain, s'arrêtent brusquement au Cap Spartel et ne se continuent pas sur les côtes du détroit. Mais ils réapparaissent à Tarifa (Isla de las Palomas), au Cap Trafalgar et en de nombreux points du littoral de la Province de Cadix, formant notamment l'île sur laquelle est bâtie cette ville. Ces lambeaux posent un problème important au point de vue biogéographique. Ils donneraient peut-être l'explication de l'extraordinaire ressemblance des faunes et des flores marocaines et andalouses.

GÉOLOGIE. — *Contributions à l'étude géologique des environs d'Oran (Algérie)*. Note (1) de M. P. GEOFFROY, présentée par M. de Launay.

Des problèmes géologiques identiques à ceux que nous avons essayé de résoudre dans le Moyen Chélif se posent aux environs d'Oran. En particulier, nous nous proposons d'établir l'âge probable d'un ensemble de couches identique à la série du Doui et qui affleure largement aux environs d'Oran (Montagne des Lions, Cap Falcon, Cap Lindlès).

Deux complexes stratigraphiques forment le substratum de la région qui

(1) Séance du 13 juin 1932.

nous occupe. Le premier, que pour simplifier notre exposé nous appellerons complexe de Santa Cruz, renferme les termes suivants entre lesquels *la continuité de sédimentation est toujours parfaite* :

1° Des schistes, dans d'un bon nombre de des schistes, avec marmites, attribués par tradition, au Neocomien, dont l'épaisseur dépasse 1000 m. Les schistes à marmites, en la présence de l'allovo-oxfordien est dérivée par celle de *Posidonia olivacea* à différents niveaux. Les schistes sans fossiles (issus dans le Lias).

L'interprétation stratigraphique est étroitement liée en Oranie, comme dans le Moyen Caillat, à la détermination de l'âge de ces calcaires.

Si l'on se borne à l'examen des faits, on constate l'existence de deux niveaux calcaires, au moins.

Un premier niveau de calcaires massifs, dolomitiques et sans fossiles, recouvre toujours les schistes et quartzites néocomiens qui, eux-mêmes, recouvrent normalement les schistes jurassiques. Le passage des calcaires massifs, classés dans le Lias moyen, aux schistes crétacés sous-jacents, se fait d'une manière continue par l'intermédiaire de schistes calcaires, classés dans le Lias supérieur (voir le Djebel-Santon, dominant Mers-el-Kébir).

Le deuxième niveau, représenté aux sources de Bon-Sier, est constitué par des lentilles de calcaires et marne-calcaires interstratifiées dans la partie supérieure des schistes callovo-oxfordiens.

L'attribution au Lias de tous les niveaux calcaires de la région d'Oran conduit à admettre un renversement complet du Lias avec encapuchonnement du Crétacé inférieur et, simultanément, une intrusion du Lias dans les schistes jurassiques, ceci en l'absence de contacts anormaux et tandis que le Crétacé inférieur et le Callovo-oxfordien sont, l'un par rapport à l'autre, en situation normale.

En un mot, on aboutit à l'hypothèse d'une nappe sélective intéressant les seuls calcaires liasiques (?). Une telle conclusion suffit à faire rejeter les prémisses.

En fait, le complexe de Santa Cruz forme une *série comprehensive* dans laquelle il est malaisé de faire des coupures, mais on peut représenter le Jurassique supérieur et le Crétacé inférieur. Deux niveaux calcaires s'intercalent dans la série schisto-gréseuse : l'un au sommet du Neocomien, l'autre au sommet du Jurassique. Ceci n'exclut nullement l'existence, en profondeur, de calcaires authentiquement liasiques.

Le deuxième complexe stratigraphique, que nous appellerons complexe de la Montagne des Lions, renferme les termes suivants :

1° Des schistes, datés d'âge barrémien;

2° Un ensemble de couches identiques à la « série du Doui », où l'on peut, comme dans le Moyen Chélif, distinguer trois termes : *a.* des schistes se chargeant de quartzites vers la base (épaisseur maximum 500^m); *b.* des quartzites et poudingues à éléments siliceux (épaisseur 20-50^m); *c.* des schistes et quartzites de couleur pourpre ou violacée (épaisseur supérieure à 500^m).

La continuité entre le terme *a* et les schistes barrémiens est parfaite comme on peut le constater, par exemple, sur le flanc nord de la Montagne des Lions. Aussi a-t-on classé dans le Néocomien ce terme qui, d'ailleurs, présente, avec le Néocomien défini dans le « complexe de Santa Cruz », une étroite analogie de faciès et de situation.

Les termes *b* et *c* sont attribués au Permien. Stratigraphiquement, la base de ce complexe n'est pas connue. Nous ne pouvons tenir compte de l'affleurement exigü, dans l'îlot des Rats, d'un terme inférieur au terme *c*, terme dont l'âge primaire est déduit de l'âge permien présumé des couches surincombantes. On a distingué, dans la région du cap Lindlès, des lambeaux d'une formation schisto-gréseuse, sans fossiles, avec traces charbonneuses ⁽¹⁾, classée dans le Houiller, mais qui, en fait, *recouvrent toujours* les termes *b* et *c*.

Les relations des termes *b* et *c* avec les couches indubitablement surincombantes sont particulièrement instructives. On observe, *dans tous les affleurements*, qu'il y a *continuité parfaite de sédimentation entre les termes a et b comme entre les termes b et c*, et, par suite, aucune discordance entre le Crétacé inférieur et le Permien (?).

Des formations calcaires, attribuées au Lias, reposent, aux caps Falcon et Lindlès, sur les termes *b* et *c*, mais *toujours par l'intermédiaire du terme a*. Ce niveau calcaire, sans fossiles, est identique à celui que, par l'étude du premier complexe, nous avons placé au sommet du Néocomien.

Ainsi le complexe de la Montagne des Lions et le complexe du Santa Cruz forment deux séries compréhensives équivalentes dans leurs termes supérieurs. On n'hésite pas, sur le terrain, à aller plus loin et à *faire des couches attribuées au Permien, l'équivalent latéral des couches jurassiques du complexe de Santa Cruz*.

Ainsi se révèle, dans le Moyen Chélif comme aux environs d'Oran,

(¹) De petites lentilles d'anthracite, ayant donné lieu à des recherches, existent également dans les schistes barrémiens situés au nord de la Montagne des Lions.

l'existence de bassins d'effondrement qui vers la fin du Jurassique et le début du Crétacé, s'emplissaient d'une épaisseur énorme de sédiments, localement riches en horizons détritiques.

BOTANIQUE. — *L'acide cyanhydrique chez le Glyceria aquatica Wahlb.* (G. spectabilis M. et K.) Note de M. **PAUL GUÉRIN**, présentée par M. L. Mangin.

Le *Glyceria aquatica* Wahlb., qui est vivace et peut atteindre 1-2 mètres, est assez commun au bord des eaux, dans presque toute la France. Si, actuellement, d'autres Graminées appartenant aux genres *Stypa*, *Gynerium*, *Melica*, *Briza*, *Holcus*, etc. sont également mentionnées comme productrices d'acide cyanhydrique, le *Glyceria aquatica* Wahlb. fut la première et, pendant longtemps, la seule espèce de cette famille chez laquelle ce principe fut connu.

Examinée, en 1884, à l'époque de la floraison, la plante fournissait à A. Jorissen ⁽¹⁾ une eau distillée contenant une proportion relativement très forte d'acide cyanhydrique. L'auteur s'étant borné à cette seule indication, nous avons cru intéressant de reprendre la question en déterminant la teneur en acide cyanhydrique dans les différents organes de cette Graminée, aux diverses périodes de son développement.

Récoltées vers la mi-avril, en plusieurs points des rives de la Marne, les premières feuilles, atteignant 15-20^{cm}, ont fourni jusqu'à 1^g,053 d'acide cyanhydrique par kilogramme. A la même époque, la souche rampante en contenait plus de 0^g,20 et l'on notait jusqu'à 0^g,162 dans les fines racines adventives.

Au cours de la végétation, le glucoside cyanogénétique diminue dans les feuilles, d'une façon sensible. A la fin de mai, la proportion d'acide cyanhydrique ne dépasse plus 0^g,60 par kilogramme, pour s'abaisser davantage encore durant le mois de juin. Mais il y a lieu de remarquer qu'à cette époque, c'est l'inflorescence, panicule très ample, qui offre la teneur la plus élevée en acide cyanhydrique. Ses épillets, non encore fleuris, réduits pour ainsi dire à leurs glumes et à leurs glumelles, peuvent donner jusqu'à 0^g,66 d'acide cyanhydrique par kilogramme, alors que les feuilles qui les

(1) *Bull. Ac. roy. Sciences, Lettres et Beaux-Arts Belg.*, 3^e série, 8, 1884, p. 256.

accompagnent n'en fournissent que 0^g,348. La teneur dans les feuilles descend-elle à 0^g,10 que celle des épillets peut encore atteindre 0^g,3024.

De nouvelles pousses, examinées en septembre, ont donné 0^g,35 d'acide cyanhydrique.

A l'exception du fruit ⁽¹⁾, tous les organes du *Glyceria aquatica* Wahlb. renferment donc de l'acide cyanhydrique, les jeunes feuilles et l'inflorescence fournissent la proportion la plus élevée de ce principe. Cette proportion pouvant dépasser un gramme, par kilogramme, au début d'avril, dans la première période du développement des feuilles, le *Glyceria aquatica* Wahlb. semble bien devoir être considéré actuellement comme la plus riche de nos plantes indigènes en composé cyanique. Aussi nous proposons-nous de tenter, à la saison prochaine, l'extraction du glucoside cyanogénétique de cette Graminée.

BIOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur le déterminisme de la formation des sporanges et des zygospires chez le Sporodinia grandis*. Note de M. HENRI COUPIN, présentée par M. P.-A. Dangeard.

A part le curieux cas exceptionnel que j'ai signalé dernièrement ⁽²⁾, où le *Sporodinia grandis*, sans doute pour une cause biologique que j'ai attribuée à une vie trop longue sur un milieu artificiel, paraît avoir perdu sa sexualité, cette Mucorinée, cultivée sur des fragments de végétaux charnus, tels que la Carotte, le Navet, la Betterave, la Pomme de terre (qui lui est, cependant, peu favorable), donne, à la fois, des *sporangies* et des œufs ou *zygospires* ⁽³⁾, les premiers succédant, parfois, un peu aux seconds, mais pouvant aussi, cas rare, les précéder ou, cas fréquent, les accompagner plus

⁽¹⁾ D'après L. Guignard (*Comptes rendus*, 141, 1905, p. 1193), la graine de *Glyceria aquatica* est dépourvue de glucoside cyanogénétique.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, 194, 1932, p. 299. Depuis l'origine de ce travail (environ deux ans), j'ai continué à repiquer, toutes les semaines, la culture indiquée sur carotte stérilisée et, jamais, elle ne m'a donné de zygospires, ce qui me fait penser que, véritablement, sa race a perdu, à jamais, sa sexualité. Malheureusement depuis, par suite d'une absence du laboratoire pendant trois mois, cette culture est morte (la vie du *Sporodinia* n'est guère que de deux mois).

⁽³⁾ Rappelons à ce propos que, chez le *Sporodinia grandis*, les gamètes mâles et les gamètes femelles se forment sur le même thalle et qu'il n'y a pas lieu, par suite, de considérer, chez lui, des faits d'homothallie ou d'hétérothallie,

ou moins tardivement. Il peut être intéressant de se demander (question qui, d'ailleurs, s'applique à toutes les autres Mucorinées) pourquoi, en certains points, il se forme des sporanges (multiplication asexuée), alors qu'en d'autres, du même milieu nutritif, il y a apparition de zygosporos (reproduction sexuée), mais, dans ces cultures, faites, suivant l'usage, en tubes à essai bouchés par un tampon d'ouate, les conditions sont beaucoup trop variées d'un point à un autre et, même d'un tube à un autre, pour que l'on puisse en tirer des conclusions précises.

Pour tourner la difficulté et l'aborder dans un autre sens, j'ai procédé à des cultures du même Champignon dans des conditions variées de manière à chercher à en obtenir de deux sortes : les unes ne donnant que des sporanges et les autres que des zygosporos. Pour que, dans les résultats, on ne puisse incriminer les variations chimiques du milieu, j'ai pris, comme point de départ, des fragments de carottes ou du jus de carottes et, après de nombreux essais, je suis arrivé, comme on va le voir, à des résultats très nets, que l'on peut résumer ainsi :

1° Sur jus de carottes tel quel ou additionné de gélose à 1, 2, 3 ou 4 pour 100, on n'obtient que des *sporangies* (en abondance et rapidement), quels que soient l'éclairement et la température ⁽¹⁾.

2° Sur fragments de carottes en grande partie desséchés (aseptiquement, bien entendu) et ne plongeant pas, à leur base, dans de l'eau ⁽²⁾, on n'obtient que des *zygosporos*.

Il est donc possible, comme on le voit, sans trop de difficulté, de séparer les deux modes de multiplication du *Sporodinia*, pris comme exemple de ce qui se passe, en général, chez les Mucorinées, groupe où le phénomène a déjà, d'ailleurs, été étudié par divers chercheurs (de Bary, Bainier, Falk,

(1) Je note accessoirement qu'il en est de même pour des solutions gélées de saccharose à un taux quelconque.

(2) Pratiquement, on opère de la façon suivante. On prépare, suivant la méthode classique, avec des fragments de carottes fraîches, des tubes bouchés d'ouate, puis après les avoir stérilisés à l'autoclave, on fait écouler, aseptiquement, le liquide superflu et l'on remet en place le tampon de coton. Les tubes sont, ensuite, abandonnés à eux-mêmes pendant un, deux ou trois mois environ, temps qui permet à la carotte de se dessécher lentement. Quant à la vue, on estime la dessiccation sur le point d'être achevée (si l'on attendait un peu plus, le fragment, trop desséché, deviendrait incultivable ou ne donnerait qu'un mycélium malingre et stérile), on enseme avec du *Sporodinia* et l'on attend que la culture donne des résultats, ce qui est assez lent et demande une quinzaine de jours.

Klebs, Van Tieghem, etc.) qui ont, suivant leurs constatations — souvent un peu sujettes à caution — ou leurs idées *a priori*, attribué la formation des zygospores à la présence abondante ou à l'absence partielle d'oxygène. à la valeur nutritive du milieu ou à sa concentration moléculaire, etc.

D'après mes expériences relatées ci-dessus, il semble bien résulter que le facteur dominant, en la circonstance, est d'ordre physique et doit être l'humidité, laquelle, suffisamment abondante, favorise la formation des *sporangies*, et, par contre, suffisamment réduite, favorise celles des *zygospores*. On peut, par ailleurs, démontrer qu'il s'agit là, exclusivement, de l'humidité du milieu nutritif et non de celle de l'air ambiant. En effet, en cultivant, sur carottes à demi desséchées, mais placées dans une atmosphère saturée de vapeur d'eau, on n'obtient encore que des zygospores et jamais de sporanges, même pendant de longues semaines d'observation.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Sur quelques observations concernant la structure physique du cytoplasme d'un champignon hémiascomycète, l'Ascoïdea rubescens Brefeld. Note de M. PIERRE GAVAUDAN, présentée par M. P.-A. Dangeard.*

L'étude des phénomènes d'instabilité cytoplasmique et de l'évolution du vacuome dans l'*Ascoïdea rubescens* abordée précédemment par nous avec la collaboration de M. B. Varitchak ⁽¹⁾ nous a amené à faire de nouvelles observations sur cet excellent matériel aux hyphes riches en cytoplasme.

Qu'il s'agisse d'articles où le vacuome est très fluide, ou d'articles où il est au contraire de consistance plus épaisse, puisque rempli de glycogène, le cytoplasme d'*Ascoïdea rubescens* apparaît comme hétérogène dès l'examen microscopique normal et constitué de la somme d'une foule de particules très petites, de forme indéfinissable puisque situées aux limites extrêmes de la visibilité en éclairage ordinaire. Ces granules sont dans un état d'agitation constante, et leur mouvement brownien peut être comparé au vol tourbillonnant d'un essaim de moustiques car les trajectoires que l'œil peut rarement saisir sont de grande amplitude. Lorsque l'on observe la limite du cytoplasme et de la vacuole, toujours bien définie, on a la nette impression que les fluctuations des parois vacuo-cytoplasmiques sont en relation avec

⁽¹⁾ *Bull. Soc. Bot. Fr.*, 79, 1932, p. 87-91, pl. IV, et p. 177-182, pl. V.

ce mouvement incessant des particules accompagné de petits courants toujours locaux, car il n'y a pas dans l'*Ascoïdea* de mouvements d'ensemble du cytoplasme. Nous avons pu nous assurer même au moyen de l'éclairage direct que l'aspect « fourmillant » était bien dû à la présence de particules appartenant au cytoplasme et non à la vacuole. Une simple coloration vitale ne permet pas d'avoir le moindre doute à ce sujet : en effet, le cytoplasme se rétractant, les vacuoles se délimitent très exactement sous l'influence des colorants vitaux, et même du rouge neutre.

Ce phénomène, déjà étudié par nous, est dû à l'excitabilité du cytoplasme par les agents chimiques et non au déséquilibre physique que provoque la coloration vitale.

L'examen au fond noir a été pratiqué à l'aide du petit appareil mobile de Leitz qui s'adapte sur la platine du microscope, et d'une lampe de Leitz puissante à condensateur à ballon. Examens à l'objectif à immersion 1/12, et oculaire n° 6 (Stiassnie).

A titre d'observations témoins, nous avons examiné au fond noir : 1° des flagellés, *Monas* sp.; 2° les cellules de deux hépatiques, *Metzgeria furcata* et *Radula complanata*; les cellules épidermiques des écailles du bulbe d'*Allium cepa*, matériel type étudié en détail par Guilliermond. Dans les *Monas*, seules les inclusions lipidiques étaient visibles. Les cellules de *Metzgeria furcata* étaient à peu près optiquement vides : on n'y distinguait que très vaguement le contour des chloroplastes. Le cas de *Radula complanata* était particulièrement intéressant, car les cellules adultes au protoplasme d'un vide optique parfait renferment une énorme inclusion dite corps oléiforme, constituée d'une solution colloïdale de tannoïdes et de globules d'essence [P. Dombray (1)]. Le corps oléiforme s'éclaire vivement sur le fond noir en donnant l'effet Tyndall. Les cellules épidermiques des écailles du bulbe d'*Allium cepa*, examinées au fond noir, nous ont donné des aspects en tous points semblables à ceux décrits par Guilliermond avec un cytoplasme optiquement vide.

Dans *Ascoïdea rubescens* nous avons observé : 1° que noyaux et vacuoles sont optiquement vides; 2° que le cytoplasme donne le bleu Tyndall et est constellé de myriades de granules et paillettes lumineuses en mouvement brownien; 3° que les chondriosomes sont invisibles à l'inverse des liposomes.

(1) Contribution à l'étude des corps oléiformes des hépatiques des environs de Nancy (Thèse, Paris, 1926, p. 29).

L'effet Tyndall n'est pas dû à une altération du cytoplasme pour quatre raisons : 1° l'examen est réalisé dans le milieu de culture additionné d'eau de fontaine, or une longue pratique du matériel nous a montré dans ces conditions l'extrême résistance des hyphes d'*Ascoïdea* dont des préparations entre lame et lamelle ont pu être conservées vivantes durant 24 heures en renouvelant le liquide. 2° L'écrasement violent, l'action des fixateurs sous l'ultramicroscope amènent des changements radicaux dans l'allure des articles dont le contenu devient cristallin et prend l'aspect dit des nébuleuses résolubles de Mayer et Schæffer (1). 3° On peut suivre à l'ultramicroscope dans l'*Ascoïdea* les mouvements de déformation des vacuoles obscures sous l'influence de l'agitation du cytoplasme lumineux et la formation de trabécules mobiles qui témoignent de la vitalité cellulaire. 4° Enfin l'on peut réaliser sous l'ultramicroscope une coloration vitale au rouge neutre tout à fait typique; le cytoplasme est donc vivant. Les recherches de Mayer et Schæffer, Fauré-Fremiet (2), Lapique (3), Guilliermond (4) ont indiqué que les cytoplasmes étudiés par ces savants étaient optiquement vides et avaient la constitution d'un hydrogel fluide. Nos observations ne prétendent pas à un caractère de généralité, mais permettent cependant de conclure qu'il peut y avoir des cytoplasmes de différentes structures, les uns à l'état de gel, comme nous l'avons vérifié sur différents matériaux, les autres à l'état de sol, comme c'est le cas de l'*Ascoïdea rubescens*.

CYTOLOGIE VÉGÉTALE. — *Observations cytologiques sur l'Ustilago hordei* (Pers.) Kell. et Sør. Note de M^{lle} **DZUNG TSING WANG**, présentée par M. P.-A. Dangeard.

Plusieurs auteurs ont signalé la formation des chlamydospores de l'*Ustilago hordei* en culture sur milieu artificiel. Ainsi Satoris (5), étudiant le développement et la physiologie de certaines Ustilaginées, a pu obtenir la formation des chlamydospores de ce champignon et leur germination.

(1) *C. R. Soc. Biol.*, 63, 1907, p. 42; 64, 1908, p. 681.

(2) *La cinétique du développement*, 1925, p. 29 (Les Presses Universitaires, Paris, 1925).

(3) *L'excitabilité et le mouvement chez les plantes et les protozoaires*, p. 6 (Cours de la Faculté des Sciences, Guillon, Paris, 1931-1932).

(4) *Rev. gén. Bot.*, 42, 1930, p. 129 et suiv.

(5) G. B. SATORIS, *Amer. Journ. Bot.*, 11, 1924, p. 617-647.

Rump ⁽¹⁾, plus tard est parvenu aux mêmes résultats. Schaffnit ⁽²⁾, étudiant la physiologie de cet *Ustilago*, a aussi obtenu la sporulation en culture artificielle, mais les tentatives pour faire germer ces spores ont échoué. Cependant l'auteur reconnaît la parfaite ressemblance morphologique de ces spores et des chlamydospores formées sur l'orge. Si ces auteurs ont bien déterminé les conditions dans lesquelles ce champignon parasite peut se développer et compléter son cycle évolutif saprophytiquement en culture artificielle, les phénomènes nucléaires qui pourraient leur servir de contrôle ont échappé. Nous exposons dans cette Note nos observations sur le développement du même champignon dans nos cultures et plus particulièrement l'évolution nucléaire.

Pour l'étude de la germination et des premiers stades du développement, les chlamydospores ont été semées dans les cellules Van Tieghem.

Le milieu employé était le moût de bière non houblonné dilué à 2 pour 100. Dans ces conditions, on peut examiner de temps à autre et faire des fixations au moment voulu. Notre fixateur de choix était le liquide de Bouin et le colorant l'hématoxyline ferrique de Heidenhain.

Les chlamydospores germent 4 à 5 heures après l'ensemencement. Le noyau double se divise le plus souvent à l'intérieur de la spore avant la production du promycélium. L'un des deux noyaux-fils reste dans la spore et l'autre passe dans le promycélium au moment de la germination. Quelquefois le noyau double passe dans le jeune promycélium avant d'effectuer la première division. Les deux noyaux-fils se divisent plus ou moins tôt et indépendamment l'un de l'autre.

Hüttig a récemment décrit qu'entre 6° et 10°C., la réduction chromatique se fait indifféremment lors de la première ou de la deuxième division nucléaire et qu'au-dessous et au-dessus de cette limite de température, elle a lieu au moment de la deuxième division. Nos cultures étaient conservées à la température du laboratoire, soit entre 17° et 20°C. D'après nos observations, la réduction chromatique se réalise toujours lors de la première division du noyau double. Celui-ci présente au premier stade de division quatre chromosomes qui s'unissent par paire au stade de synapsis donnant deux gros chromosomes bivalents au milieu du fuseau achromatique. Puis ils se divisent et deux chromosomes se dirigent vers chaque pôle. La deuxième division est équationnelle.

⁽¹⁾ L. RUMP, *Forsch. auf d. G. d. Pflanzenk. u. d. Imm. in Pflanzenr.*, 2, 1926, p. 21-76.

⁽²⁾ E. SCHAFFNIT, *Ber. deutsch. Bot. Gesellsch.*, 44, 1926, p. 151-156.

Les noyaux se divisent toujours par mitose typique, présentant deux centrosomes aux deux pôles du fuseau achromatique. Le nombre de chromosomes est de deux pour les noyaux haploïdes.

Le promycélium se cloisonne le plus souvent en trois cellules dont la dernière est continue avec la spore. Il arrive parfois qu'une spore donne deux ou trois rameaux promycéliens. Les cellules promycéliennes sont en général uninucléées, rarement binucléées. Nous avons observé la formation des anses d'anastomose au niveau des cloisons du promycélium, mettant en communication les cellules voisines. Il peut se former deux anses aux deux côtés d'une même cloison. Les anses peuvent se développer en filaments et les noyaux des deux cellules anastomosées y émigrent.

Les sporidies se forment près des cloisons et au moment du promycélium. Elles possèdent toujours un seul noyau qui ne se divise qu'au moment de la germination. En germant, les sporidies se multiplient d'abord pendant une courte durée par bourgeonnement et puis se développent en mycéliums plus ou moins ramifiés. Nous avons aussi observé des anastomoses entre les sporidies avec ou sans tube d'anastomose, et le passage du noyau d'une cellule dans l'autre. Mais nous n'avons jamais trouvé de divisions conjuguées.

Afin d'obtenir un développement plus avancé et éventuellement la sporulation du champignon, nous avons fait d'autres cultures dans des tubes à essai sur un milieu solide composé de moût de bière à 5 pour 100 additionné de gélose à 1,5 pour 100. Les premiers stades du développement sont identiques à ceux des cultures en cellules Van Tieghem. Au bout de 10 à 15 jours, le milieu est recouvert d'une couche blanche de mycélium. Les filaments sont très minces et les cellules très longues renfermant un ou plusieurs noyaux sans régularité. Les cultures prennent en vieillissant une teinte d'abord jaunâtre puis brunâtre au bout de trois mois. Les filaments mycéliens se modifient considérablement. Ils se rétrécissent en certains endroits et grossissent en d'autres où le protoplasme s'accumule et où se trouvent aussi les noyaux. Des cloisons se forment séparant les deux sortes d'articles. Les parties rétrécies sont vides. Les articles élargis présentent un ou le plus souvent deux noyaux. Les noyaux des cellules uninucléées peuvent se diviser encore de façon qu'ultérieurement tous les articles élargis contiennent deux noyaux. Ces articles se raccourcissent et s'arrondissent de plus en plus et leur membrane s'épaissit et se double. La morphologie externe de ces cellules est alors déjà celle des chlamydospores naturelles. Seulement elles sont de teinte plus pâle que ces dernières. Le fait le plus important que nous ayons observé, c'est la fusion des deux

noyaux dans chaque cellule. Etant le siège de la fusion d'angardienne, action sexuelle proprement dite, ces cellules doivent être considérées comme équivalentes des chlamydospores naturelles.

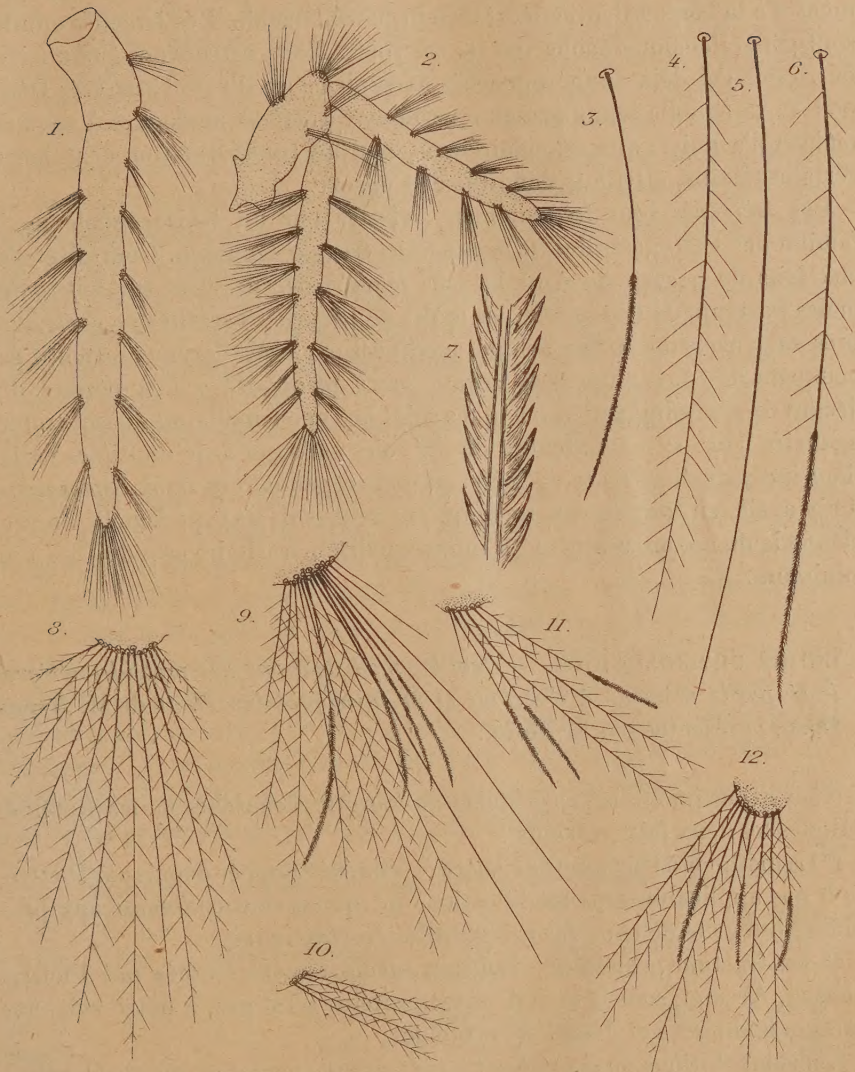
ZOOLOGIE. — *Caractères différentiels de sexes chez les Pagures du genre Diogenes*. Note de M. CHARLES PÉREZ, présentée par M. E.-L. Bouvier.

Le *Diogenes pugilator* Roux est un petit Pagure très commun sur nos plages sablonneuses; on peut l'y récolter en abondance au bord de l'eau pendant que la mer descend: dès qu'elle remonte il se terre et se comporte de même en aquarium, ne sortant de sa cachette qu'attiré par le voisinage d'une proie. Les mâles sont notablement plus grands et beaucoup plus nombreux que les femelles.

Un examen sommaire suffit à faire distinguer les deux sexes: les pléopodes des segments 2 à 4 sont unirames chez le mâle (fig. 1) et birames chez la femelle (fig. 2). Simples ou doubles, ces rames sont de forme à peu près semblable et garnies sur leurs deux bords de bouquets de soies divergentes qui paraissent à première vue très analogues dans les deux sexes. Mais si l'on y regarde de plus près, on constate que, chez les mâles, toutes les soies sont invariablement d'un même type: ce sont des soies plumées à barbules rares et espacées (fig. 4, 8). Les femelles présentent au contraire à la fois un certain nombre de soies du type précédent et d'autres soies de deux types tout différents, les unes simples, longues, capillaires (fig. 5); les autres, généralement plus courtes et plus arquées (fig. 3), ont leur moitié distale hérissée de barbelures courtes et serrées, réalisant l'aspect d'une double soie (fig. 7). Le mélange de ces diverses catégories de soies (fig. 9) est essentiellement variable suivant les individus et d'un bouquet à l'autre sur le même appendice.

Les deux derniers types de soies (fig. 3 et 5) sont véritablement caractéristiques de la femelle: les soies plumées (fig. 4) peuvent être considérées au contraire moins comme mâles que comme somatiques: le pléopode du cinquième segment, identiquement uniramé dans les deux sexes, ne porte que des soies de ce type, et ce sont elles aussi qui constituent d'une manière uniforme les villosités de diverses régions du corps.

Les très jeunes femelles ne portent tout d'abord à leurs pléopodes 2 à 4 que des soies plumées (fig. 10); elles passent ensuite peu à peu au type d'ornementation femelle (fig. 11), par apparition en nombre croissant de soies capillaires ou serratifornes. On observe souvent, au cours de ces



Diogenes pugilator : Fig. 1. Second pléopode ♂. — Fig. 2. Second pléopode femelle. — Fig. 3. Soie serratiforme. — Fig. 4. Soie plumeuse. — Fig. 5. Soie capillaire. — Fig. 6. Soie intermédiaire. — Fig. 7. Détail de la soie 3. — Fig. 8. Bouquet de soies ♂. — Fig. 9. Bouquet de soies ♀. — Fig. 10. Bouquet de soies; très jeune ♀. — Fig. 11. Bouquet de soies; jeune ♀. — Fig. 12. Bouquet de soies; ♂ parasite.

stades évolutifs, des soies de type intermédiaire (*fig. 6*), à la fois plumeuses à la base et denticulées sur leur moitié distale. Les femelles adultes sont généralement dépourvues de ces soies. Nous retrouvons donc ici ce fait, dont j'ai déjà donné plusieurs exemples chez divers Crustacés Décapodes : la femelle jeune présente certains caractères analogues à ceux du mâle et n'acquiert que secondairement, par une transformation de puberté, certains détails, attributs définitifs de son sexe.

Les *Diogenes* sont fréquemment infestés par un Rhizocéphale de la famille des Peltogastrides, le *Septosaccus Cuenoti* Duboscq. Contrairement aux faits de perversion dans le sens femelle décrits chez les *Eupagurus* mâles porteurs de *Peltogaster*, les mâles de *Diogenes* parasités ne paraissent présenter à première vue aucune modification. Mais l'examen attentif des bouquets de soies plumeuses ornant leurs pléopodes 2 à 4 permet d'y découvrir sporadiquement quelques soies de type femelle ou de type intermédiaire (*fig. 12*). Le nombre de ces soies est sujet à de multiples variations individuelles. Chez un mâle, porteur cependant de deux *Septosaccus*, il n'y avait, en tout et pour tout, qu'une seule soie de type femelle au seul pléopode du second segment. L'intersexualité parasitaire se réduit ici à un minimum.

CHIMIE PHYSIOLOGIQUE. — *Sur les modifications des protéides sériques isolés par la méthode à l'acétone et la myxoprotéine.* Note de M. **ANDRÉ BONOT**, présentée par M. Roux.

Nous avons pu mettre en évidence au cours de recherches sur les protéides sériques les deux faits suivants :

1° La méthode à l'acétone de Piettre et Vila, développée depuis par Piettre, n'est pas applicable sans modifications lorsqu'on veut conserver aux protéides l'intégrité de leurs propriétés physico-chimiques.

2° La fraction protéidique isolée et succinctement étudiée par Piettre, Achard, Arcand, sous le nom de myxoprotéine n'est pas, à notre avis, une fraction homogène et définie de protéides.

I. Trois solutions de protéides totaux ont été comparées au sérum même (chien) qui a servi à les préparer. Ces solutions ont été faites à partir de poudres obtenues de façons différentes que l'on a dispersées dans l'eau en réalisant un volume double de celui du sérum primitif. Dans tous les cas, solvants et précipités ont été maintenus à 0° durant les opérations.

La solution 1 provient d'un précipité acétonique de sérum filtré sur un entonnoir

de Büchner, lavé plusieurs fois à l'acétone et à l'éther, puis privé d'éther par succion à l'aide du vide. La solution 2 est celle d'un précipité acétonique centrifugé 30 secondes à petite vitesse, remis en suspension dans l'acétone-éther, centrifugé à nouveau, puis lavé à l'éther et séché comme ci-dessus. Enfin la solution 3 diffère de 2 en ce qu'on a évité toute condensation d'humidité sur le précipité qui a été finalement séché dans le vide sulfurique pour éliminer les dernières traces de solvants.

Les trois solutions et le sérum témoin sont conservés à 0° sous toluène. Après des temps variables, des quantités *correspondantes* diluées à cinq fois le volume initial sont précipitées selon la technique de Pieltre par addition de HCl N/10 ou par saturation au CO² (pH voisin de 5,5).

Sans vieillissement à 0°, le sérum et la solution 3 fournissent ainsi des globulines presque complètement soluble dans NaCl M/10. Les solutions 1 et 2 donnent des précipités beaucoup plus abondants qui ne se dissolvent que partiellement dans NaCl M/10. Une partie des protéides de ces deux solutions a donc subi des transformations du fait des conditions de préparation.

Pendant le séjour à 0°, les propriétés du sérum et de la solution 3 ne changent pas. Au contraire, dans les solutions 1 et 2, la viscosité et la quantité de protéides précipitables par saturation au CO² diminuent progressivement. Tout se passe comme si une fraction des protéides de ces deux solutions avait subi au cours de la préparation des transformations partiellement réversibles à 0°. Les variations de la viscosité font penser à des processus réversibles d'association intéressant les particules protéiques en cause. D'autre part, une partie importante des protéides précipitables par CO² est modifiée irréversiblement et reste après évolution à 0° insoluble dans NaCl M/10. Cette partie a donc perdu définitivement l'intégrité de ses propriétés physico-chimiques initiales.

	Protéides précipitables par CO ²	Solution 1.			Solution 2.		
		Durée de séjour à 0°.	Protéides pré- cipitables par CO ² .	Viscosité à 33°,3 (dynes/cm ²).	Durée de séjour à 0°.	Protéides pré- cipitables par CO ² .	Viscosité à 33°,3 (dynes/cm ²).
Séjour à 0° 1 jour.	1 ^{er} sérum.	jours			jours		
Sérum.	6,2	1	30,8	0,01415	1	14,7	0,01265
Solution 3..	8,0	7	22,5	—	21	11,2	0,0119
Solution 2...	14,7	17	20,6	—	40	11	0,01195
Solution 1...	30,8	49	20	0,0115	—	—	—
	—	69	20,6	0,0114	—	—	—

II. Selon la méthode de Pieltre, par précipitations acétoniques successives, suivies de reprises des protéides précipités par l'eau, on obtient à partir du filtrat des globulines plusieurs fractions de myxoprotéine.

Nous avons dissous dans l'eau additionnée de soude N/10 les fractions successives (1, 2, 3, 4) de myxoprotéine obtenues à partir des solutions 1 et 3 fraîchement préparées. Les solutions ont été conservées à 0°. Une diminution très nette des quantités de protéides précipitables s'est produite lorsque ces solutions ont vieilli. Ce phénomène cesse au bout de quelques jours et témoigne de modifications réversibles des protéides étudiés. D'autre part les premières fractions de myxoprotéine ont une teneur en soufre voisine de celle des euglobulines qui constituent la fraction précipitable par HCl N/10 de la solution 3. Les dernières fractions, toujours peu abondantes, de myxoprotéine ont une teneur en soufre plus proche de celle de la sérum-albumine.

La quantité de myxoprotéine obtenue à partir de la solution 3 est beaucoup plus grande que celle fournie par la solution 1, mais la somme précipité chlorhydrique + myxoprotéine, rapportée à des volumes égaux des deux solutions est sensiblement la même. Ce fait s'explique par l'entraînement dans le précipité chlorhydrique de la solution 1 de pseudo-globulines modifiées par le traitement à l'acétone; on retrouve au contraire ces protéides dans la myxoprotéine de la solution 3.

Tout conduit donc à penser que la myxoprotéine est un mélange de globulines riches en pseudo-globulines ayant conservé leurs propriétés à peu près intactes, et de protéides nettement modifiés; les dernières fractions pouvant provenir d'une dénaturation de la sérum-albumine. L'existence de deux zones dans la floculation de la myxoprotéine par AlCl_3 et ThCl_4 , mise récemment en évidence par Achard et Ho-Dac-An, confirme nos conclusions.

A 15^h 40^m l'Académie se forme en Comité secret.

La séance est levée à 16^h 15^m.

E. P.

ERRATA.

(Séance du 14 novembre 1932.)

Noté de MM. J. Cantacuzène et A. Tchakirian, Sur la présence de vanadium chez certains Tuniciers :

Page 846, ligne 2 du titre de la Note, au lieu de TCHAKIRIAN, lire TCHAKIRIAN.
